

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ J. KOVACS

1^{re} THÈSE

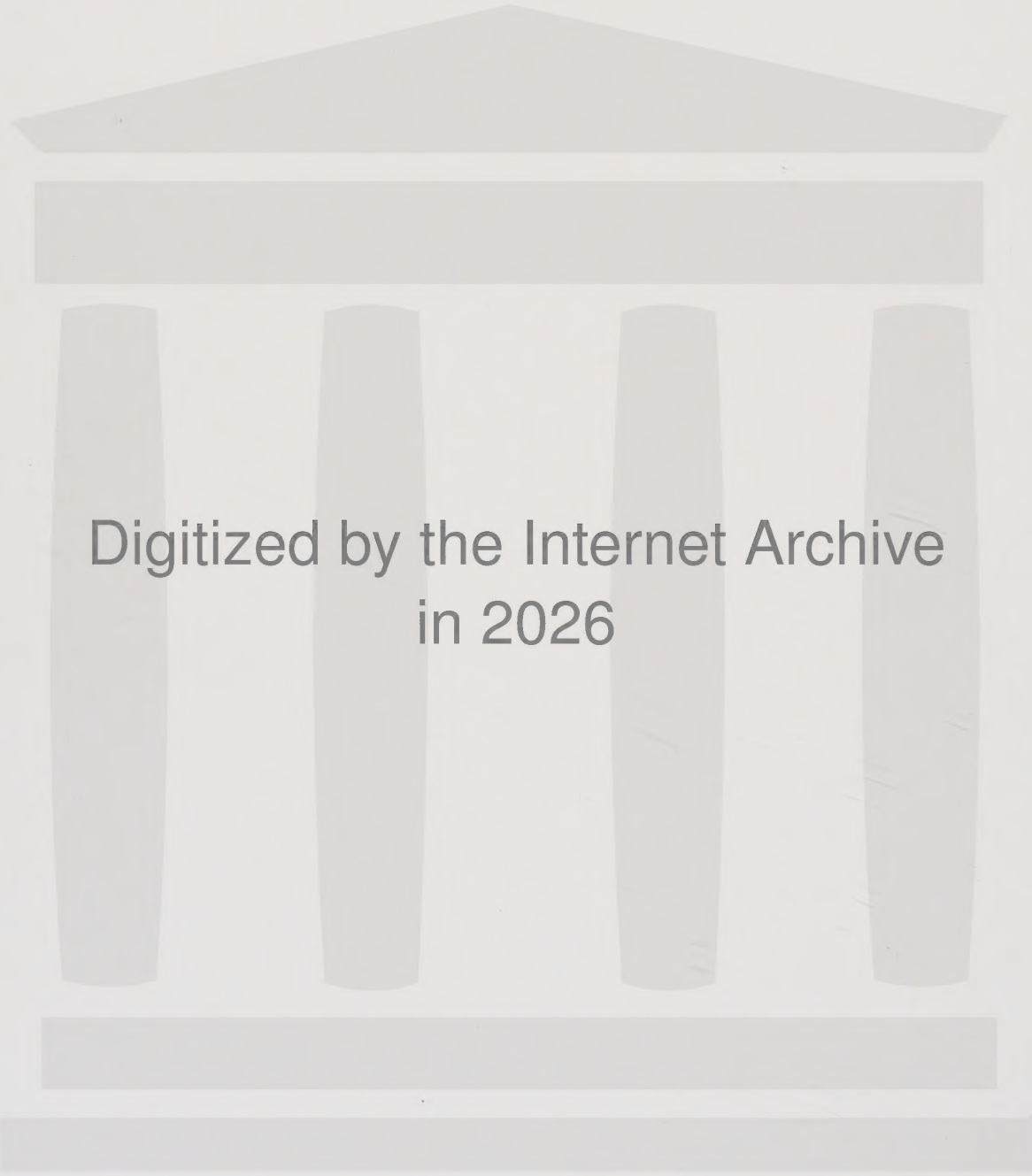
**Contribution à l'étude de l'évolution isotherme du volume
des hauts polymères**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Juin 1954 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER . . .	Président
G. CHAMPETIER	} Examineurs
J.-J. TRILLAT	
P. LE ROLLAND	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0070

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ J. KOVACS

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'étude de l'évolution isotherme du volume
des hauts polymères**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Juin 1954 devant la Commission d'examen

MM. E. BAUER . . . Président

G. CHAMPETIER }
J.-J. TRILLAT } Examineurs

P. LE ROLLAND Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Max MORAND.....	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	SOLEILLET	T Physique.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	DANJON	T Astronomie.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	JANET	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	PETIT	T Biologie maritime.
JOB	T	Chimie générale.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GALLIEN	T Biologie animale (P.C.B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	EICHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	Mlle GAUCHOIS ..	T Chimie-Physique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	THELLIER	T Physique du Globe.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	AUDUBERT	T Electrochimie.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	L'HÉRITIER	T Génétique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	GRIVET	T Radio Electricité.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PONCIN.....	T Mécanique des fluides.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T Mécanique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T Mathématiques générales.
Jacques BOURCART..	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T Chimie (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée
CABANNES	T	Recherches physiques.	JUNG	T Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T Chimie Physique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T Chimie (P.C.B.).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T Physique (P.C.B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	HOCART	T Minéralogie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU ..	T Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	COUTEAUX	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	MAY	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	CHOQUET	T Calcul différentiel.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMARM	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T Biologie (P.C.B.).
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	FORTET.....	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T Méthode Mathématique de la Physique.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T Physiologie Végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAVARD	T Aviation.
EPHRUSSI	T	Génétique.	BRELOT.....	T Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
BAUER.....	T	Chimie-Physique.	BÉNARD	Chimie (P.C.B.).
RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).	BUVAT	Botanique (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	Statistique Mathématique.
LUCAS.....	T	Physique.	GÉLOSO	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	Physiologie Végétale.
			MARÉCHAL	Optique théorique et appliquée.

Secrétaire..... CH. MONIER



A ma femme

A mes enfants

Il n'est pas de devoir plus agréable pour moi que d'adresser mes remerciements à tous ceux qui m'ont permis de conduire ce travail de recherches jusqu'à la réalisation de cette thèse.

Parce que mes recherches se sont greffées sur des problèmes posés par la pratique industrielle des Plastiques, et qu'elles tentaient d'y répondre, j'ai eu l'avantage de recevoir l'appui et les encouragements du CENTRE D'ETUDE DES MATIÈRES PLASTIQUES, qui a bien voulu subventionner mon travail : qu'il me soit permis d'exprimer ma très vive gratitude à son Président, Monsieur L. JACQUÉ, et à son Directeur, Monsieur P. DUBOIS ; et mes remerciements aux Collaborateurs du Centre pour l'aide cordiale qu'ils m'ont apportée.

Je n'oublie pas qu'avant de commencer ma thèse, j'ai reçu de Monsieur le Professeur P. LE ROLLAND les premiers éléments de ma formation scientifique et de mon métier de chercheur ; et je suis heureux qu'il trouve ici avec le souvenir de ma confiance, l'expression de ma reconnaissance et de ma respectueuse amitié.

Je dois des remerciements particuliers à Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail, et qui a bien voulu m'héberger dans son laboratoire de Bellevue.

C'est à la bienveillance de Monsieur le Professeur Edmond BAUER et de Monsieur Michel MAGAT que je dois d'avoir pu continuer mes recherches au Laboratoire de Chimie Physique ; ainsi qu'à la bienveillance de Mademoiselle Y. CAUCHOIS, nouveau Directeur de ce Laboratoire.

Pour l'intérêt que Monsieur le Professeur Edmond BAUER a manifesté à l'égard de mon travail, pour le temps qu'il y a généreusement consacré, pour les conseils qu'il m'a donnés et les critiques qu'il m'a faites, je tiens à le remercier très sincèrement, avec la nette conscience de tout ce que je lui dois.

De longtemps je n'oublierai les multiples discussions amicales, les multiples conversations scientifiques, que Monsieur Michel MAGAT, dans le service duquel j'ai continué et terminé ma thèse, a bien voulu tenir avec moi, dans le but d'éclairer mes perspectives et d'orienter mon travail. A la mesure du temps qu'il lui a donné, je dois aussi compter son intérêt, et l'en remercier bien vivement.

Enfin, je tiens à exprimer mon amicale reconnaissance à mes collègues et amis, plus particulièrement à Messieurs J. DURUP et L. TER MINASSIAN, pour l'aide pratique et morale qu'ils ne m'ont jamais refusée.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
APPAREILLAGE, MATÉRIAUX, TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.....	8
Première Partie : POLYMÈRES AMORPHES	11
Chap. I : La transition vitreuse dans les corps amorphes.....	11
Chap. II : Phénoménologie de l'évolution isotherme du volume du polystyrène	13
A. Chauffage primitif d'un échantillon vierge	13
B. La « trempe »	13
C. L'influence de l'histoire thermique	15
D. Comparaison des divers polystyrènes.....	16
E. Extension des résultats aux autres polymères amorphes	17
Chap. III : Discussion de l'évolution isotherme du volume du polystyrène	17
A. Une expression algébrique simple des isothermes intrinsèques..	17
B. Le spectre des temps de relaxation.....	21
C. La dilatation isotherme	22
D. Influence de l'histoire thermique	23
E. Diffusion des trous	25
Chap. IV : Comportement du polystyrène plastifié au benzène	26
A. Procédé expérimental	26
B. Gonflement	27
C. Volume spécifique	27
D. Variation de la température de transition	28
E. Contraction isotherme du polystyrène plastifié	28
Chap. V : Contraction du polystyrène lors de la dissolution	29
A. Procédé	29
B. Résultats expérimentaux. Discussion	29
Chap. VI : La transition vitreuse du polystyrène	31
A. La structure vitreuse	31
B. Confrontation des résultats de divers auteurs	32
Deuxième Partie : POLYMÈRES CRISTALLISABLES	33
Chap. VII : Caractères spécifiques des polymères cristallisables.....	33
Chap. VIII : Phénoménologie de l'évolution isotherme du volume du polyéthylène	34
A. Chauffage de l'échantillon vierge.....	34
B. La « trempe » du polyéthylène fondu.....	34
C. Le volume spécifique du polyéthylène	36
D. Traitement thermique à deux températures	36
Chap. IX : Discussion de la contraction isotherme du polyéthylène..	37
A. La contraction logarithmique	37
B. La contraction exponentielle.....	39
CONCLUSIONS	43
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VARIATION ISOTHERME DU VOLUME DES HAUTS POLYMÈRES

INDRODUCTION

Lorsqu'on étudie le comportement mécanique d'un haut polymère à chaîne linéaire, il se présente schématiquement sous trois « états » physiques différents [1], [2].

Ce sont :

1) l'état **liquide**, caractérisé par une viscosité η inférieure à 10^7 poises, où le polymère a des propriétés analogues à un liquide visqueux ordinaire.

2) l'état **caoutchouteux**, état spécifique des hauts polymères à chaîne linéaire, caractérisé par une viscosité de 10^7 à 10^8 poises et un module d'élasticité E de l'ordre de 10^7 à 10^8 dynes/cm².

3) l'état **solide**, caractérisé par une viscosité supérieure à 10^{11} poises et un module d'élasticité de l'ordre 10^{11} dynes/cm². Dans cet état, l'examen aux rayons X peut révéler une structure amorphe (liquide) — nous avons alors affaire à un verre — ou une structure cristalline noyée dans une phase amorphe.

Une fois la nature chimique du monomère fixée, à une température et une pression données, le haut polymère sera dans un de ces trois états, selon son degré de polymérisation, et la présence éventuelle de corps de bas poids moléculaire (monomère, eau, solvants ou plastifiants).

Un des caractères spécifiques des hauts polymères est que leur état apparent dépend de la durée (ou période) des sollicitations extérieures. C'est ainsi qu'un caoutchouc peut présenter un module d'élasticité supérieur à 10^{10} dynes/cm² vis-à-vis des ultrasons, ou au contraire se comporter comme un liquide visqueux sans élasticité vis-à-vis d'une tension prolongée. De ce fait, l'état physique d'un haut polymère n'est pas défini d'une manière univoque à l'aide des paramètres habituels, tels que la température et la pression; la distinction entre ces divers « états » schématiques n'a de sens que si l'on définit aussi la nature et la durée de l'expérience destinée à trancher entre eux. **L'état des hauts polymères est donc relatif à une « échelle de temps ».**

Les diverses transformations des hauts polymères.

Il est commode d'étudier les diverses transitions d'état que peuvent présenter les hauts polymères par la mesure de leurs variations de volume en fonction de la température.

La Figure 1 représente schématiquement les deux types de variation du volume spécifique, v_{sp} , en fonction de la température T .

a) Pour certains hauts polymères, dits **polymères amorphes**, il n'existe de discontinuité de volume à aucune température mais le coefficient de dilatation cubique change rapidement au voisinage d'une température T_g , que l'on assimile parfois à une température de transition du 2^e ordre. Un tel polymère se présente en général à toute température comme un corps amorphe : la température T_g sépare l'état vitreux et l'état caoutchouteux. On notera qu'aucune transformation caoutchouc-liquide n'est apparente sur la courbe de volume. L'intervalle de température où le haut polymère se comporte comme un caoutchouc est de l'ordre de quelques dizaines de degrés centésimaux, variable suivant la nature du monomère. La transformation liquide-caoutchouc est graduelle :

l'état caoutchouteux est une apparence particulière de l'état liquide des hauts polymères.

b) D'autres hauts polymères, appelés **polymères cristallisables**, présentent une discontinuité de volume relativement nette au voisinage d'une température T_f , ayant certains caractères d'une température de fusion.

Effectivement, au-dessous de T_f , les rayons X révèlent une structure cristalline, tout au moins partielle, tandis qu'au-dessus on a une structure liquide.

On constate en outre, vers une température plus basse T_g , une transition analogue à celle que nous avons décrite à propos des corps amorphes. Il est probable que c'est la fraction non-cristalline du polymère qui est responsable de cette singularité. Pour un grand nombre de corps, le rapport T_g/T_f est compris entre 0,5 et 0,7 si les températures sont exprimées en °K [3] [4].

Dans ce qui suit nous développerons ces considérations générales en nous intéressant particulièrement aux effets cinétiques qui accompagnent les transformations :

I) caoutchouc-verre du polystyrolène, représentant typique des polymères amorphes;

II) liquide-semi cristal du polyéthylène, polymère cristallisable. Cette étude est fondée sur la mesure dilatométrique des variations du volume spécifique de ces deux polymères en fonction de la température et du temps.

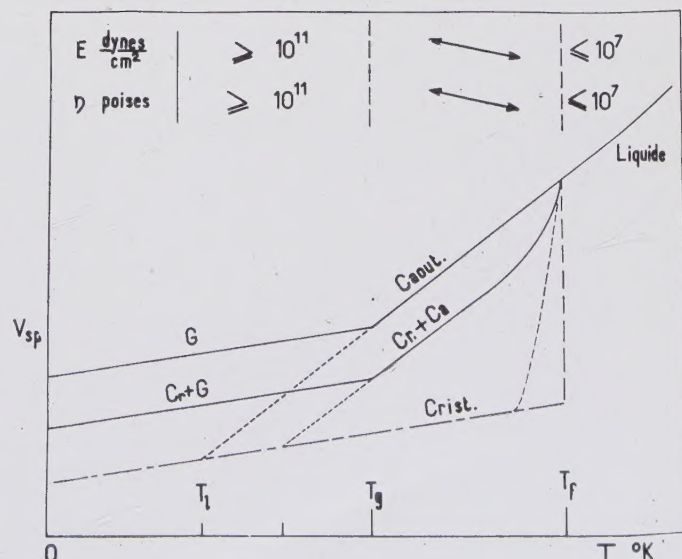


Fig. 1. — Représentation schématique de la variation de volume des hauts polymères en fonction de la température.

A) DILATOMÈTRES.

Pour évaluer les variations de volume des divers échantillons en fonction de la température et du temps, nous avons été amenés à utiliser suivant la nature des expériences et des matériaux, plusieurs types de dilatomètres en pyrex (Figure 2).

a) **Dilatomètre à rodage.** Le réservoir de 3 à 5 cm³ de ce dilatomètre a été réuni par un rodage fortement conique à un capillaire finement gradué en mm et de longueur utile de 300 mm. L'étanchéité du rodage a été assurée par une couche mince de graisse de silicone.

Une fois l'échantillon introduit dans le réservoir, le capillaire a été soudé à ce dernier par l'intermédiaire de deux tiges en pyrex formant étrier (Figure 2a).

Grâce à ce système de couplage la position relative des deux parties du rodage était déterminée pour chaque température. Néanmoins ce type de dilatomètre n'a été utilisé que pour le premier chauffage des échantillons « vierges » de tout traitement thermique.

b) **Dilatomètre du type Bekkedahl [5].** Le réservoir de 2 à 4 cm³ est ici directement soudé au capillaire. On introduit l'échantillon par l'autre extrémité du réservoir que l'on soude au chalumeau. Pour réduire au minimum le chauffage de l'échantillon au moment

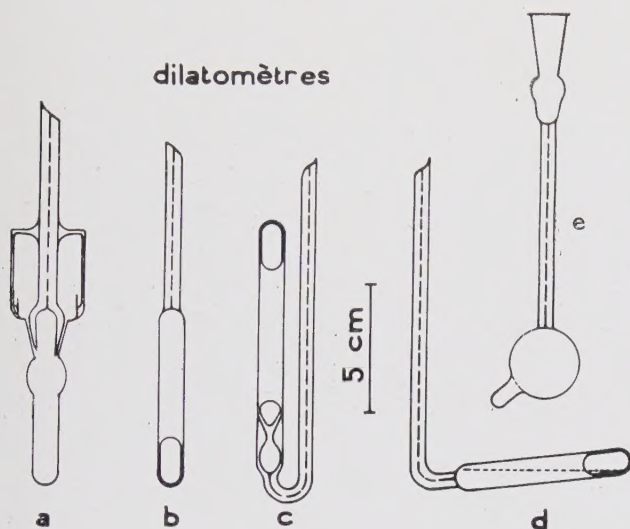


Fig. 2. — Dilatomètres

de la soudure on l'isole par un tampon de pyrex. Le réservoir est ensuite incliné à 0, < 90 ou 180° par rapport au capillaire, suivant les cas, comme l'indique la Figure 2 (b, c, d).

B) ÉTALONNAGE DES CAPILLAIRES.

Pour les expériences dilatométriques, il est nécessaire de connaître la section S du capillaire, au besoin sa topographie : $S = f(h)$; h étant le niveau. Par un choix préalable, nous avons éliminé d'un lot de cannes toutes celles dont la section moyenne variait de plus de 1 % sur une longueur de 300 mm.

L'étalonnage des capillaires se fait commodément par le déplacement d'une colonne de mercure de volume connu. La longueur de la colonne a été appréciée à $\pm 0,1$ mm près à l'aide d'une loupe. Un miroir plan collé au capillaire a permis d'éviter les erreurs de parallaxe. Par la suite, le niveau du ménisque mercuriel a été toujours apprécié par ce procédé.

Nous avons utilisé une douzaine de capillaires dont la section moyenne (de l'ordre de 0,5 mm²) a été connue à 0,5 % près.

C) APPAREIL DE REMPLISSAGE.

Une fois l'échantillon renfermé dans le dilatomètre, on remplit ce dernier avec du mercure très pur. Le problème consiste à éviter l'emprisonnement des gaz (ou des vapeurs) c'est-à-dire à introduire le mercure de telle façon qu'il occupe tout l'espace disponible du réservoir.

L'appareil de remplissage, représenté schématiquement par la Figure 3, satisfait à ces conditions. Il comprend un réservoir R communiquant d'une part, avec l'atmosphère à travers un tube vertical de 80 cm de haut qui plonge dans un flacon contenant du mercure Hg , et de l'autre, avec un réfrigérant ascendant A , relié lui-même à un appareillage à vide. Le bas de ce réfrigérant porte un rodage r , légèrement incliné vers le bas, permettant la liaison avec un ballon B , qui peut communiquer avec le haut des capillaires grâce au rodage r' . (*)

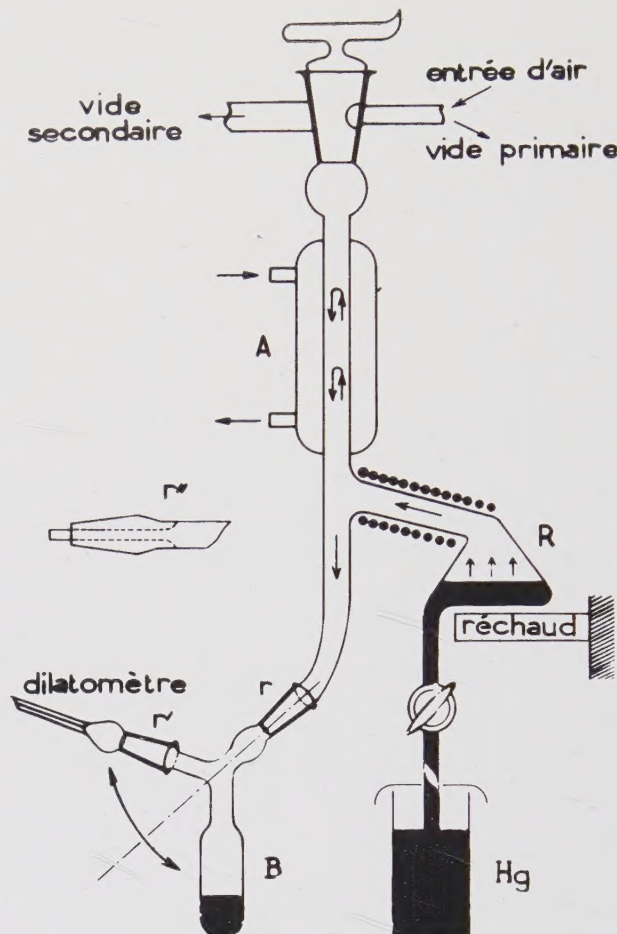


Fig. 3. — Appareil de remplissage.

Une fois le vide obtenu dans l'ensemble de l'appareil (à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe à vapeur de mercure), on distille le mercure contenu dans le réservoir R qui se condense en A et tombe dans le ballon B . Lorsque le volume du mercure fraîchement distillé est suffisant pour remplir le dilatomètre, on bascule, en tournant le rodage r , l'ensemble formé par le ballon B et le dilatomètre jusqu'à ce que ce dernier soit rempli au niveau voulu. Cette opération étant réversible, on peut facilement arriver au résultat désiré après quelques tâtonnements.

Le remplissage est jugé convenable si le niveau du mercure ne diminue pas de plus de 8 mm lorsqu'on rétablit la pression atmosphérique dans l'appareil. Pour cela il est nécessaire que le vide soit de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg dans le dilatomètre. Ce vide peut être obtenu par le dégazage préalable des échantillons, puis en maintenant le dilatomètre sous vide pour un temps pouvant aller jusqu'à 24 heures ou plus et enfin par des « purges » périodiques provoquées par un appareil à haute fréquence.

On peut obtenir ce vide plus rapidement en chauffant le dilatomètre partiellement rempli de mercure. Les gaz restants sont ainsi entraînés, à travers le capillaire dans le ballon B , à condition que ce chauffage de l'échantillon ne provoque pas de dégagement gazeux.

(*) Lorsqu'on utilise l'appareil pour remplir le dilatomètre par un solvant (Chapitre V), il est préférable de remplacer r' par un rodage r'' , muni d'un bec verseur.

D) THERMOSTATS.

Huit thermostats de 4 et de 12 litres ont été utilisés : ils fonctionnaient chacun à une température différente (*). Le liquide thermostatique était de l'eau jusqu'à 95°C ; pour des températures plus élevées, on a employé de l'huile de silicone (D.C. 550). L'organe de régulation comprenait un thermomètre à contact (fixe ou variable) et des relais électroniques destinés à éviter l'usure des électrodes des thermomètres. Pour les températures inférieures à 60°C, le chauffage était du type tout ou rien, au dessus on a ajouté un chauffage fixe alimenté à travers un rhéostat. De plus dans chacun des huit thermostats un chauffage auxiliaire a été mis en parallèle avec le chauffage intermittent et placé au voisinage immédiat des thermomètres à contact. Il a été réalisé soit grâce à une ampoule électrique, soit par l'enroulement d'une résistance autour des réservoirs des thermomètres à contact alimentée sous basse tension. On a pu réduire ainsi considérablement l'inertie thermique de l'ensemble thermostatique et la température du bain a pu être facilement maintenue constante à $\pm 0,02^\circ\text{C}$ près. Une agitation mécanique vigoureuse assurait l'homogénéité de la température du bain.

Les températures ont été mesurées par une série de thermomètres de précision au 1/10 de $^\circ\text{C}$ couvrant chacun un intervalle de 50°C . Ils avaient été étalonnés au préalable au Laboratoire de Contrôle du Conservatoire des Arts et Métiers. On pouvait ainsi connaître, grâce à un tableau de correction, la valeur absolue de la température des bains à moins d'un dixième $^\circ\text{C}$ près. Des thermomètres du type Beckmann ont permis le contrôle de la température à $\pm 0,01^\circ\text{C}$ près.

Grâce à cet ensemble, on a pu assurer la constance des températures, à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ près, pendant des périodes qui ont souvent dépassé un mois. De plus, les déterminations de volume ont été faites en ajustant la température, si besoin en était, à $\pm 0,02^\circ\text{C}$ près, à la valeur fixée au début de l'expérience.

E) COEFFICIENTS DE DILATATION CUBIQUE.

Les deux types de dilatomètres décrits exigeaient la connaissance préalable d'un certain nombre de données pour permettre la détermination du coefficient apparent de dilatation cubique :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (1)$$

En particulier, il était nécessaire de connaître le volume de l'échantillon V_P à une température donnée, (donc sa masse m et sa densité), la température, le coefficient de dilatation cubique du mercure α_{Hg} , et la section moyenne du capillaire entre deux niveaux : $S = f(h)$.

a) Pour les dilatomètres à rodage, le volume V_0 comprenant le réservoir et le bas du capillaire jusqu'à un niveau h_0 est constant d'une expérience à l'autre. Aussi a-t-on procédé à un étalonnage en remplissant le volume V_0 d'abord avec du mercure seul.

$$\text{On avait ainsi } \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{S \Delta h}{\Delta T} = (\alpha_{Hg} - \alpha_r) V_0 \quad (2)$$

$\frac{\Delta h}{\Delta T}$ étant la variation du niveau par $^\circ\text{C}$, et $(\alpha_{Hg} - \alpha_r)$, la différence des coefficients de dilatation cubique du Hg et du réservoir en pyrex. Cette différence donnée par des tables [6] est de $1,70 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$. Par nos propres mesures, nous avons trouvé pour cette valeur $1,69 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$.

En remplaçant une partie du volume du mercure par un échantillon de polymère de volume V_P on a :

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{S' \Delta h'}{\Delta T} = V_0 (\alpha_{Hg} - \alpha_r) + V_P (\alpha - \alpha_{Hg}) \quad (2b)$$

$\frac{\Delta h'}{\Delta T}$ étant la nouvelle variation du niveau du ménisque par degré.

En combinant (2) et (2b) et en admettant $S = S'$, on a :

$$\alpha = \alpha_{Hg} + \frac{S}{V_P} \left(\frac{\Delta h'}{\Delta T} - \frac{\Delta h}{\Delta T} \right) \quad (3)$$

L'expression (3) montre que, si l'on a déterminé une fois pour toute $(\Delta h/\Delta T)$, α s'obtient facilement par la détermination de $(\Delta h'/\Delta T)$ et du volume V_P de l'échantillon.

b) Pour les dilatomètres du type Bekkedahl (Figure 2, b, c, d), le volume du réservoir étant variable d'une expérience à l'autre, on ne peut procéder à un étalonnage préalable. Evidemment, on pourrait évaluer le volume du mercure V_{Hg} en déterminant la masse du dilatomètre avant et après le remplissage. Mais cette opération exige une balance de précision assez grande pour qu'on puisse placer sur ses plateaux un appareil de 50 cm de long. Aussi avons-nous procédé de la façon suivante : une fois que le

ballon B de l'appareil de remplissage (Figure 3) contient suffisamment de mercure fraîchement distillé, on fait rentrer l'air dans l'appareil, et l'on détache B placé entre deux rodages (r et r'). Ce ballon étant petit, on peut le porter sur le plateau d'une balance de précision de type courant. On obtient la masse de mercure qui entre dans le dilatomètre par la différence de deux pesées : avant et après le remplissage. On a ainsi pour le coefficient α de l'échantillon en gardant les mêmes notations que précédemment :

$$\alpha = \alpha_r + \frac{S}{V_P} \frac{\Delta h}{\Delta T} - \frac{V_{Hg}}{V_P} (\alpha_{Hg} - \alpha_r) \quad (4)$$

Le volume V_{Hg} a été calculé dans chaque cas d'après la masse du mercure introduite dans le dilatomètre et sa densité donnée par des tables [6]. La détermination de V_P est plus délicate et nécessite une connaissance préalable du comportement du volume du polymère en fonction de son histoire thermique, sujet de notre étude. Aussi donnerons-nous la description de cette mesure ultérieurement, dans le chapitre consacré à la dissolution du polystyrène. Pour cette raison, il est commode de rapporter les variations du volume des polymères non pas à son volume actuel mais à sa masse m comme font la plupart des expérimentateurs. On peut définir en effet un coefficient de dilatation :

$$[\alpha] = \frac{1}{m} \frac{dV}{dT} = \frac{dv_{sp}}{dT} \quad (5)$$

(v_{sp} étant le volume spécifique $\frac{V}{m}$) qui aura dans le système c.g.s. les dimensions de $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}/\text{deg}$.

Il est évident qu'on a : $[\alpha] = \alpha v_{sp}$, expression qui relie les deux coefficients de dilatation définis ci-dessus par (1) et (5).

On détermine ainsi $[\alpha]$ à partir de l'expression (4), soit :

$$[\alpha] = \alpha_r v_{sp} + \frac{S}{m} \frac{\Delta h}{\Delta T} - \frac{V_{Hg}}{m} (\alpha_{Hg} - \alpha_r) \quad (4b)$$

Le second membre de cette relation suppose v_{sp} connu. Mais le terme $\alpha_r v_{sp}$ est généralement très petit par rapport aux deux autres, à cause du faible coefficient de dilatation du pyrex. Aussi peut-on se contenter d'une valeur approchée du volume spécifique (à 1 % près) sans commettre une erreur appréciable sur $[\alpha]$.

F) ERREURS, CORRECTIONS.

a) L'erreur sur α provient surtout de l'imprécision des grandeurs qui entrent dans les formules (3) et (4), et d'un défaut de remplissage (gaz emprisonnés dans le dilatomètre).

Si l'on admet que le niveau mercuriel est connu à 0,1 mm et la température à $0,1^\circ\text{C}$ près, on démontre que l'erreur maximale sur α est de l'ordre de 3 %. L'imprécision de la correction de la colonne émergente peut accroître cette erreur de 1 %.

L'emprisonnement de gaz au cours du remplissage des dilatomètres peut introduire d'autres erreurs. Lorsqu'on élève la température, ce gaz tend à se dilater, mais il est aussi soumis à une pression plus grande par suite de l'accroissement de la hauteur du niveau. Un calcul simple montre qu'il est possible de choisir les dimensions relatives du dilatomètre (volume du réservoir et section du capillaire) pour qu'il y ait compensation entre ces deux effets provoqués par une variation de température. La variation du volume du gaz avec T est alors négligeable à condition qu'il soit plus petit que 1 mm^3 .

Si les cycles thermiques auxquels on soumet l'échantillon provoquent un dégagement gazeux, les résultats seront faussés d'une manière difficilement contrôlable. Aussi convient-il de dégazer soigneusement les matériaux soumis à l'expérimentation.

En conclusion, le coefficient de dilatation cubique d'un matériau n'est guère mesurable, en principe, par la méthode décrite qu'avec une approximation de l'ordre de 4 % (*). Cependant un grand nombre d'expériences faites avec des échantillons et des dilatomètres différents nous ont donné des résultats qui concordent à 2 % près.

b) En ce qui concerne la variation isotherme du volume en fonction du temps, la précision est limitée par l'erreur commise à chaque lecture de niveau ce qui correspond, dans notre cas, à un volume de $1/20 \text{ mm}^3$.

G) MATÉRIAUX.

Nous avons effectué nos expériences sur un certain nombre de matériaux de constitution chimique différente que nous classerons en deux groupes suivant leur structure physique : matériaux « amorphes » et « cristallisables ».

(*) Les expériences à 3°C ont été faites dans un thermostat que M. De Mende a si aimablement mis à notre disposition.

I) Polymères amorphes

a) Le représentant typique de ce groupe est le polystyrène (P.S.). Nos expériences ont été faites sur cinq sortes de polystyrène de fabrication industrielle énumérées dans le Tableau I (dont malheureusement nous ne connaissons pas toujours les références exactes). Nous avons étudié aussi un P.S. de faible masse moléculaire préparé au laboratoire (F) (*).

TABLEAU I

Désignation	Origine	Référence	$[\eta]$ à 25° C	$10^{-5} \bar{M}$
A	Dow Chem. Co	—	1,25	$2,0 \pm 0,5$
B	Bakelite	BMS 4 A1	1,23	$2,0 \pm 0,5$
C	Dow Chem. Co	666 L	—	—
D	Monsanto	médium	—	—
E	Inconnue	—	1,00	$1,7 \pm 0,4$
F	Laboratoire	—	0,08	$0,35 \pm 0,05$

Malgré une origine et une élaboration différentes, ces cinq sortes de polystyrène ont montré des caractéristiques semblables lors de nos investigations. Aussi n'indiquerons-nous en détail que les expériences relatives au matériau A, auquel nous comparerons les autres à l'aide de certaines constantes caractéristiques.

Partant de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des solutions, on peut avoir une indication sur la masse moléculaire moyenne $\bar{M}$ de nos polymères [7] [8]. Toutefois ces échantillons, sauf F, contenaient également de 1 à 2 % de styrène non polymérisé. Nous y reviendrons à propos de la plastification du P.S.

b) Nous avons également préparé plusieurs échantillons de P.S. contenant respectivement de 2 à 13 % (en volume) de benzène. Pour cela nous avons mis en présence dans un tube scellé du P.S. et du benzène de telle façon qu'il ne puisse y avoir de contact entre le liquide et le solide. Le polystyrène absorbe ainsi tout le benzène sous forme de vapeur. Nous décrirons plus loin une autre méthode de préparation.

c) D'autres types de matériaux amorphes ont été également soumis à nos investigations. Ce sont le polyisobutylène, un polyester (résine Marco S.B. 26C), un diacétate de cellulose (plastifié) et un chlorure de polyvinyle. Néanmoins, l'étude de ces matériaux n'a pas été poussée aussi loin que celle du polystyrène.

(*) Nous remercions ici M. Y. Landler d'avoir mis cet échantillon à notre disposition.

II) Polymères cristallisables..

a) Nous avons étudié en détail le polyéthylène, représentant typique de ce groupe de matériaux, plus particulièrement un Alkathène de P.M. de l'ordre de 15.000.

b) Nous avons fait, enfin, quelques expériences préliminaires sur des polyamides [9].

H) TRAITEMENT PRÉALABLE DES ÉCHANTILLONS.

Tous les échantillons utilisés ont été desséchés sous vide en présence de P_2O_5 . Nous avons vu en effet qu'un dégagement gazeux, au cours d'une expérience, peut complètement fausser les résultats. Il s'agissait d'enlever, d'une part, l'eau que contient tout haut polymère lorsqu'il est laissé à l'atmosphère libre, d'autre part, les produits volatiles que pouvaient contenir nos échantillons. Une étude préalable sur le coefficient de diffusion de l'eau [10] nous a permis de connaître avec précision le temps minimum nécessaire pour enlever l'humidité de chacun de nos matériaux.

Comme nous voulions éviter tout chauffage préalable, cette dessiccation a été faite à 20-25° C. A cette température la diffusion de l'eau est très lente et nous avons dû souvent dessécher nos produits pendant plusieurs mois. Aussi cette difficulté a-t-elle influé sur notre choix de matériau type. En effet, parmi les hauts polymères amorphes, c'est le polystyrène qui absorbe le moins d'eau, et parmi les polymères cristallisables, c'est le polyéthylène ou ses dérivés halogénés.

Les échantillons utilisés se présentaient soit sous forme de petits grains (obtenus par boudinage ou concassage), soit sous forme de parallélépipèdes, ou de cylindres découpés dans une plaque. Nous avons opéré sur des volumes de 1 à 2 cm³ correspondant aux dimensions de nos dilatomètres.

J) TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

Une fois nos échantillons desséchés et dégazés, nous les avons emprisonnés dans nos dilatomètres qui ont été remplis de mercure de la manière décrite plus haut. Comme notre but initial était d'étudier la variation isotherme du volume, le passage d'une température à l'autre devait être aussi rapide que possible. Quand nous déplaçons nos instruments d'un thermostat à l'autre, la variation de la température de l'échantillon n'était limitée dans le temps que par la conductibilité et les échanges thermiques de l'ensemble formé par le dilatomètre et le bain des thermostats. Nous avons constaté expérimentalement que l'équilibre thermique était pratiquement atteint au bout de $t_0 = 0,02$ heure lorsqu'on utilisait des dilatomètres du type Bekkedahl et des thermostats à eau. Pour les dilatomètres à rodage, t_0 est un peu plus long $\sim 0,03$ h. Lorsque le liquide du thermostat était de l'huile de silicone ces temps étaient environ 2 fois plus longs. Le temps t a été mesuré à partir du moment où l'on plongeait les réservoirs dans le thermostat. Il est évident qu'une partie (rapide) du phénomène échappe à l'expérimentation, et que l'origine des temps est en fait très mal définie. L'expérience nous a montré que cette difficulté peut être surmontée en comptant le temps à partir de $0,5 t_0$.

Nous reviendrons sur ce problème au cours de notre exposé.

POLYMERES AMORPHES

Chapitre I

LA TRANSITION VITREUSE DANS LES CORPS AMORPHES

Le problème de l'évolution isotherme des matériaux amorphes a été soulevé à propos du comportement des verres au voisinage de leur température de ramollissement. On sait, en effet, que lorsqu'on refroidit un verre un certain nombre de caractéristiques physiques changent rapidement dans un certain domaine de températures, alors que d'autres n'y subissent qu'une variation lente, continue.

Etant donné que les grandeurs principales qui présentent une « discontinuité », (coefficient de dilatation cubique, coefficient de compressibilité, et chaleur spécifique), sont des dérivées secondes de l'énergie libre, la transition vitreuse a certaines apparences d'une transformation du 2^e ordre.

D'autre part, comme les verres ont des diagrammes X tout à fait comparables à ceux des liquides (halos flous caractérisant une certaine fréquence privilégiée des distances intermoléculaires) on a longtemps comparé ces corps à des liquides surfondus [11].

Cependant, vers 1930, un grand nombre d'auteurs ont dû abandonner cette conception. En effet, les caractéristiques des verres varient avec la vitesse de refroidissement, et d'une manière générale avec l'histoire thermique de l'échantillon étudié. Ainsi, Lillie [12] observe au voisinage de la température de transition une variation isotherme de la viscosité en fonction du temps ; de même, Berger [13] mesure la variation isotherme de l'indice de réfraction. Ces auteurs ont conclu de leurs expériences que la discontinuité apparente de ces coefficients disparaît totalement (ou en grande partie) si l'on prolonge les mesures jusqu'à ce que le verre ait atteint son état d'équilibre. Mais comme la vitesse de cette évolution décroît très rapidement avec la température, il est pratiquement impossible d'atteindre l'équilibre dès qu'on s'éloigne de la région de transition.

Notons qu'à température (T) constante la viscosité semble évoluer suivant une fonction exponentielle du temps [12], tandis que d'après Berger la loi de variation isotherme de l'indice de réfraction est une fonction linéaire du log du temps de recuit.

Les idées les plus nettes sur l'état vitreux se trouvent dans une étude thermodynamique de F. Simon [14] où il montre en quoi diffèrent les états vitreux et de liquide surfondu.

L'état liquide, stable ou métastable (surfusion), peut être défini par un paramètre d'ordre **fonction continue de la température**. Lorsque celle-ci s'abaisse et que l'on pénètre dans le domaine de métastabilité, deux possibilités d'évolution se présentent :

- a) la cristallisation, réorganisation complète de la configuration moléculaire, ou
- b) passage à l'état vitreux.

La cristallisation s'amorce par formation de germes, c'est-à-dire par regroupement local d'un certain nombre de molécules du liquide. Elle exige donc que les molécules soient assez mobiles pour se réorganiser dans de petits domaines de l'espace.

Si la température s'abaisse, la densité d'empaquetage des molécules augmente et leur mobilité diminue d'une manière continue. Au-dessous d'une certaine température T_g , définie avec quelque imprécision, non seulement le réarrangement total des molécules (pour former des cristallites) devient très improbable, mais aussi la réalisation de l'équilibre métastable du liquide surfondu nécessite un temps comparable aux durées habituelles de nos expériences. Le désordre existant se stabilise, le corps se fige en un état qui est celui de l'équilibre interne du liquide surfondu à la température T_g . On obtient un **verre**,

Au-dessous de T_g cet état correspond toujours, du point de vue du désordre, à celui de l'équilibre du liquide à la température T_g . Mais si l'on reste à une température constante $T < T_g$, il se produit une évolution lente vers un nouvel état d'équilibre.

Cette évolution isotherme des verres à $T < T_g$ apparaît donc comme un passage graduel de l'état d'équilibre du liquide surfondu à la température T_g jusqu'à l'état — métastable également — du même liquide à la température T.

Dans une publication récente, Kauzmann [4] a montré que la température de transition vitreuse dépend de la propriété étudiée et de la durée des expériences, c'est-à-dire de notre échelle de temps.

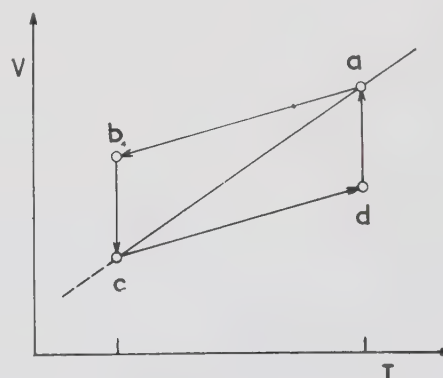


Fig. 4. Les coefficients de dilatation cubique α_e et α_i d'après Jenckel [15].

Nous n'insisterons pas davantage sur ces aspects généraux de la transformation vitreuse. Mais avant de décrire nos expériences, nous exposerons l'état actuel de nos connaissances concernant l'évolution isotherme des hauts polymères amorphes.

Dans ce domaine, les premières recherches, à notre connaissance, remontent à 1937. C'est E. Jenckel [15] qui a étudié la variation isotherme de la viscosité et du volume de la colophane — résine naturelle — et du selenium vitreux. Il trouve ainsi que la singularité de la courbe volume-température, dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement. Aussi a-t-il pu faire baisser la température apparente de transition de 7°C (intervalle de température relativement restreint, mais la viscosité de ces corps variait dans cette limite de T de 10^{13} à 10^{16} poises). En ce qui concerne la variation isotherme du volume, Jenckel indique la relation :

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{a}{2} \frac{\Delta V}{Vt}$$

où ΔV est la différence du volume actuel et du volume d'équilibre, t le temps, a une constante de vitesse.

Cet auteur définit aussi deux coefficients de dilatation cubique (Fig. 4) : α_e relative à la variation du volume d'équilibre, soit

$$\alpha_e = \frac{V_a - V_c}{V_a (T_1 - T_2)};$$

et α_i relative à la variation « instantanée » du volume, soit

$$\alpha_i \approx \frac{V_a - V_b}{V_a (T_1 - T_2)} \approx \frac{V_d - V_c}{V_c (T_1 - T_2)}.$$

Pour la colophane, le rapport $\frac{\alpha_e}{\alpha_i}$ est de 2,8. Jenckel interprète

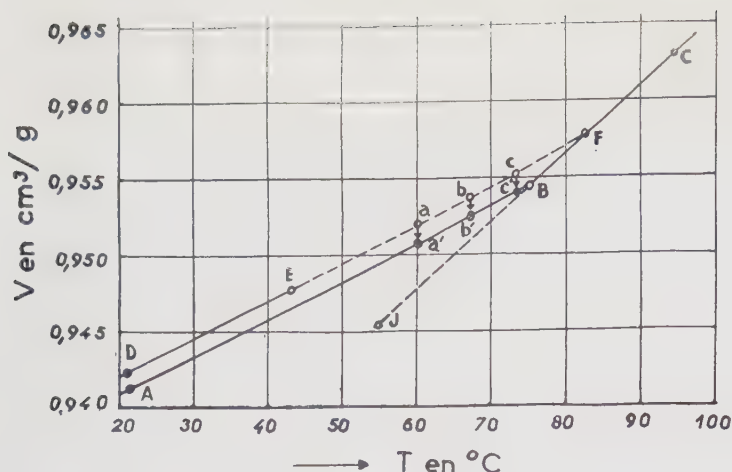


Fig. 5. $v_{sp} = f(T)$ du P.S. d'après Alfrey, Goldfinger et Mark [16].

ces deux coefficients en émettant l'hypothèse de deux mécanismes de changement de volume, α_1 caractérisant un changement de configuration moléculaire homothétique (de type cristallin) et α_0 caractérisant un changement de configuration avec changement de position relative des molécules. Il rejoint par là les idées de Simon.

Les autres études concernant la variation isotherme du volume des hauts-polymères se rapportent au polystyrène. Aussi examinerons-nous ces travaux en détail.

HISTORIQUE DE L'ÉVOLUTION ISOTHERME DU VOLUME DU POLYSTYROLÈNE

La variation isotherme du volume du polystyrène (P.S.) a été étudiée par quatre groupes d'auteurs, à notre connaissance, dont les conclusions ne s'accordent pas toujours.

C'est Alfrey, Goldfinger et Mark [16] qui, les premiers, ont observé la contraction isotherme du P.S. dans les conditions suivantes :

Un échantillon (P.M. ~ 200.000) a été porté progressivement à une température de 95°C . Son volume variait alors suivant la droite coudée ABC de la Figure 5. Cette courbe pouvait être obtenue également lorsqu'on le refroidissait lentement ($0,2^\circ\text{C}/\text{min}$) de 95° à 20°C . Par contre, lorsque l'échantillon était refroidi rapidement (trempé) de 95° à 20°C , on obtenait la courbe CED dont la branche rectiligne DE avait la même pente ($[\alpha] = 2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} / ^\circ\text{C}$) que la droite AB. Si l'échantillon « trempé » était ensuite porté et maintenu à une température voisine de celle du point B, on observait une contraction lente, vers le volume donné par la droite CB J.

Les auteurs en concluent que l'équilibre de volume est représenté par la droite CBJ, mais elle est suivie seulement si le refroidissement est infiniment lent. La transition vitreuse apparaît donc à une température où la vitesse de la variation du volume est du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement.

La contraction isotherme n'est pas une fonction exponentielle de type $(1 - e^{-kt})$. Cependant si l'on représente les trois courbes de contraction indiquées par ces auteurs en fonction de $\log t$ (Fig. 6), on obtient sensiblement des droites parallèles, dont la pente : $\frac{dV}{V} / d \log t \sim -8 \cdot 10^{-4}$. (Les courbes de contraction ont été indiquées en unités arbitraires par les auteurs, et nous avons évalué cette pente d'après l'écartement des deux droites parallèles AB et DE de la Figure 5).

Plus tard Boyer et Spencer [17] ont entrepris une série d'expériences pour confirmer les conclusions des auteurs précédents. Ils ont utilisé deux échantillons de laboratoire (P.M. 360.000) stockés depuis deux ans et ils ont admis qu'ils étaient en équilibre. Ces échantillons, une fois enfermés dans un dilatomètre, ont été portés rapidement à des températures de plus en plus élevées et maintenus à ces températures jusqu'à ce qu'on ait obtenu un équilibre (apparent) du volume. Ces auteurs ont confirmé le fait, constaté auparavant [15] [16], que l'équilibre de volume n'est pas atteint avec l'équilibre de température : la dilatation totale se compose d'une dilatation instantanée et d'une dilatation retardée, isotherme (Fig. 4).

D'après Boyer et Spencer, les volumes d'équilibre obtenus se situent sur une droite unique, sans aucune transition apparente

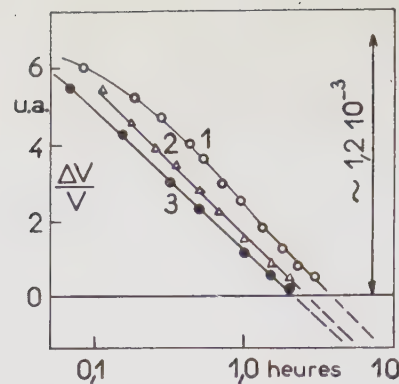


Fig. 6. Transcription des isothermes de contraction de A.G.M. [16] en fonction de $\log t$. $T_1 = 60^\circ$; $T_2 = 67,2^\circ$; $T_3 = 73,4^\circ\text{C}$.

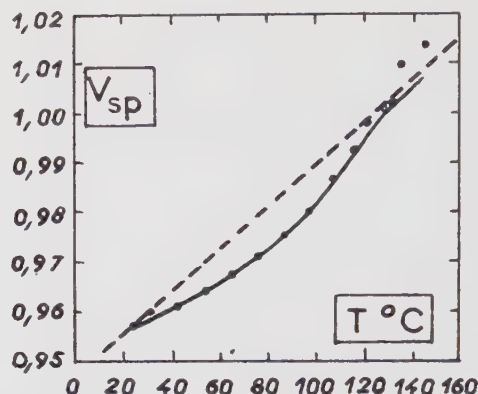


Fig. 7. $v_{sp} = f(T)$ du P.S. d'après Boyer et Spencer [20]. La courbe en pointillé : volume d'équilibre ; points expérimentaux lors du chauffage : $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$; courbe calculée d'après [37].

(la droite en pointillé de la Fig. 7). Par contre, dans le cas d'un chauffage rapide ($0,8^\circ\text{C}/\text{min}$) de l'échantillon, le point de transition habituel réapparaît, mais le volume est toujours inférieur au volume d'équilibre (apparent).

D'autre part, la dilatation isotherme du volume suit en fonction du temps une loi exponentielle du type : $\frac{1}{\Delta V} \left(\frac{\delta V}{\delta t} \right)_T = -k$,

où ΔV est la différence entre le volume actuel et le volume d'équilibre à T . La constante de vitesse k , est une fonction exponentielle de la température : $k = Ae^{-B/T}$ où B et A sont des constantes liées à l'énergie et à l'entropie d'activation du processus. Ces auteurs obtiennent ainsi une énergie d'activation, $E_a = B.R$ (R étant la constante des gaz parfaits) de 12 Kcal/mole .

Les expériences de Boyer et Spencer ont été, par la suite, vivement critiquées, notamment par deux groupes d'auteurs.

Buchdahl et Nielsen [18] ont formulé les réserves suivantes : la dispersion des points représentant les valeurs d'équilibre du volume est bien supérieure aux erreurs admises par Boyer et Spencer et l'examen de ces points n'autorise pas le tracé d'une droite unique. D'autre part, l'énergie d'activation de 12 Kcal/mole qui, pour ces auteurs, détermine la variation des temps de relaxation en fonction de la température est tout à fait insuffisante pour expliquer l'invariance apparente de la température de transition avec la durée des expériences. En outre, la variation rapide du module de Young (ou d'autres constantes mécaniques) au voisinage de T_g impliquerait une énergie d'activation apparente de l'ordre de 200 Kcal/mole . Il faudrait alors admettre au moins que l'énergie d'activation change au voisinage de T_g , ce qui révélerait un changement de structure interne, assimilable à un changement de phase.

Fox et Flory [19] en étudiant le comportement thermique du polystyrène fractionné contestent la reproductibilité des expériences de Boyer et Spencer, et estiment les temps de relaxation indiqués par eux trop courts.

Ils décrivent la contraction isotherme du volume comme un phénomène extrêmement lent si $T < T_g$, qui peut être représentée par une fonction linéaire de $\log t$. Le « taux de contraction » défini par $-\frac{dV}{V} / d \log t \sim 8 \cdot 10^{-4}$ est indépendant et de la température et de la masse moléculaire du polystyrène.

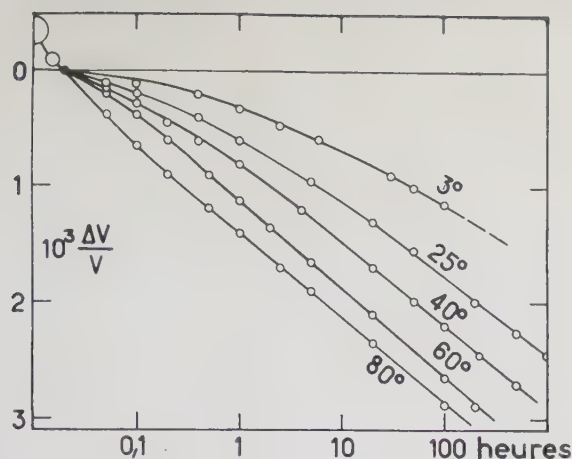


Fig. 8. Isothermes du P.S. Trempe directe de $T_0 = 115^\circ\text{C}$ à $T_1 \leq 80^\circ\text{C}$.

Millane et McLaren [21] ont prétendu avoir répété les expériences de Boyer et Spencer, mais ils n'ont donné aucune indication sur l'évolution isotherme du volume (temps de relaxation et énergie d'activation).

On ne trouve donc dans leur travail aucune confirmation des apports essentiels de Boyer et Spencer.

Le seul fait de ne pas avoir trouvé un point de transition pour des températures supérieures à 50°C n'autorise pas à conclure de l'absence d'un tel point pour des températures inférieures. Il semble en effet, comme nous verrons ultérieurement (Fig. 26) que leur P.S. avait un point de transition voisin de 50°C .

En conclusion, la controverse au sujet du point de transition peut se résumer ainsi : s'agit-il d'une transformation réelle du 2^e ordre, au sens thermodynamique du terme, impliquant un changement de structure, comme le supposent Buchdahl et

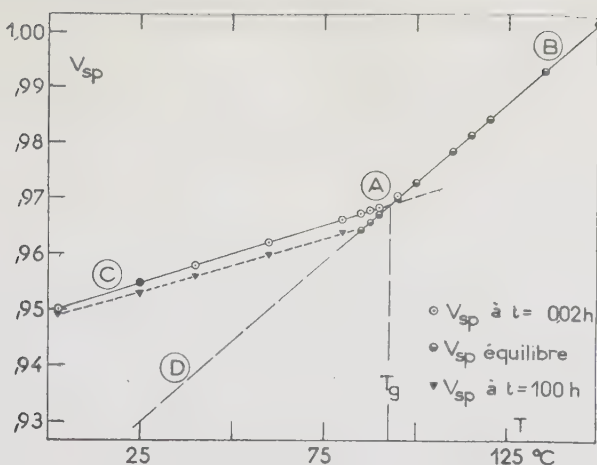


Fig. 9. Le volume spécifique du P.S. en fonction de T , pour $t = 0,02$ h et 100 heures.

Nielsen [18]? Ou s'agit-il seulement d'un effet cinétique mettant en jeu des phénomènes de relaxation comme semblent l'indiquer les expériences des autres auteurs?

Mais les partisans de cette deuxième hypothèse sont eux-mêmes divisés. En effet, ni Alfrey, Goldfinger et Mark, ni Fox et Flory ne peuvent admettre un mécanisme de relaxation relativement rapide, caractérisé par un temps de relaxation unique à chaque température et conduisant, comme l'affirment Boyer et Spencer, à une variation exponentielle du volume en fonction du temps.

De plus, la trop faible énergie d'activation attribuée au processus de relaxation par ces derniers auteurs est incompatible avec la variation très rapide de certaines caractéristiques physiques, au voisinage de T_g .

Dans ce qui suit, nous avons essayé de répondre à ces diverses questions.

Chapitre II

PHÉNOMÉNOLOGIE DE LA VARIATION ISOTHERME DU VOLUME DU POLYSTYROLÈNE [22]

A. CHAUFFAGE PRIMITIF D'UN ÉCHANTILLON « VIERGE »

Les contradictions que nous venons de signaler découlent surtout des travaux de Boyer et Spencer [17], aussi avons nous tenu tout d'abord à répéter leurs expériences. Nous avons entrepris cette étude sur du P.S. de type A (Tableau I) qui était stocké au laboratoire depuis quatre ans. Plusieurs échantillons de ce lot ont été enfermés au début de notre étude (1951) dans des dilatomètres à rodage (Fig. 2) (afin d'éviter tout échauffement), et chacun a été porté à une température différente, s'échelonnant entre 25°C et 100°C . Nous avons pu faire ainsi les constatations suivantes [22].

1) Jusqu'à 80°C , la dilatation de l'échantillon peut se décomposer en une fraction rapide « instantanée », suivie d'une dilatation lente (Jenckel-Boyer).

Mais la dilatation « retardée » passe par un maximum, puis le volume reste invariable pendant un temps plus ou moins long (palier), enfin l'on assiste à une phase de contraction lente qui ne semble tendre vers aucune valeur asymptotique du volume, même si l'expérience est poursuivie pendant environ 1.000 heures.

Le Tableau II renferme quelques données sur ces expériences.

TABLEAU II

T ($^\circ\text{C}$)	$10^4 \alpha_1$ ($^\circ\text{C}$)	t_M (heures)	Palier (heures)	$10^3 \left(\frac{\Delta V_M}{V_0} \right)_T$
40	2,05	> 100	30 — 300	0,2
60	2,20	9	5 — 12	0,45
80	2,35	0,4	0,3 — 0,5	0,90

t_M temps au bout duquel on observe le volume maximum :
 $V_T^0 + \Delta V_M$; α_1 coefficient de dilatation « instantanée ».

La reproductibilité de ces résultats est assez mauvaise. En outre, si le dilatomètre a été maintenu à une température intermédiaire, par exemple à 60° pendant 100 heures, la courbe obtenue à 80° sera complètement différente de celle de l'échan-

tillon « vierge ». Dans ce cas particulier il faudra deux heures environ pour atteindre le volume maximum (au lieu de 0,4 h.). L'évolution isotherme du volume est donc fonction de l'histoire thermique antérieure de l'échantillon dans ce domaine de température.

2) Par contre, si l'on porte l'échantillon à 100° ou au-dessus, on n'observe qu'une dilatation rapide et le volume de l'échantillon reste stable une fois l'équilibre thermique atteint. Cette constatation est également valable pour des échantillons ayant séjourné à des températures inférieures à 100°C pendant des temps plus ou moins longs.

Il en résulte que l'histoire thermique antérieure n'a pas d'influence sur le volume du P.S. à des températures supérieures à 100°C .

B. LA « TREMPE »

1) Si l'on effectue maintenant l'opération inverse, qui consiste à refroidir brusquement un échantillon d'une température de référence T_0 supérieure à 100° (que nous avons fixée à 115°C pour cette série d'expériences), à une température $T_1 \leq 80^\circ\text{C}$, on constate une contraction « instantanée » du volume suivie d'une contraction lente. La Figure 8 représente les courbes de contraction isotherme lente ainsi obtenues entre 3° et 80°C en fonction de $\log t$. On a fait coïncider sur cette Figure les valeurs des volumes observées au bout de 0,02 h aux différentes températures. Ce temps est approximativement la durée minima nécessaire pour atteindre l'équilibre de température.

Soulignons que la reproductibilité de chacune de ces expériences est excellente. En répétant la trempe d'un même échantillon de T_0 , on obtient toujours la même isotherme. Cet échantillon peut d'ailleurs subir entre chaque trempe d'autres traitements thermiques sans que cela affecte sensiblement (aux erreurs de lecture près) son évolution isotherme à une quelconque de ces températures T_1 . Aussi la famille des courbes de la Figure 8 a-t-elle été obtenue avec un seul échantillon placé dans un dilatomètre Bekkedahl du type b (Fig. 2).

Ce fait confirme qu'à la température T_0 , nous avons « effacé » l'histoire thermique antérieure de l'échantillon.

Dans ce domaine de températures (3° - 80°C) toutes les isothermes, $V_{T_1} = f_1(\log t)$, tendent vers des droites et l'on ne peut déceler aucune valeur asymptotique du volume (tout au moins

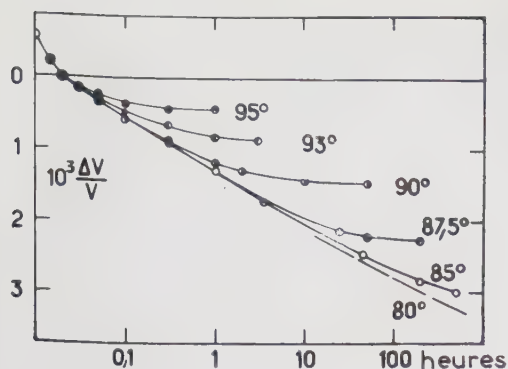


Fig. 10. Isothermes du P.S. Trempe directe de $T_0 = 115^\circ\text{C}$ à $85^\circ \leq T_1 \leq 83^\circ$.

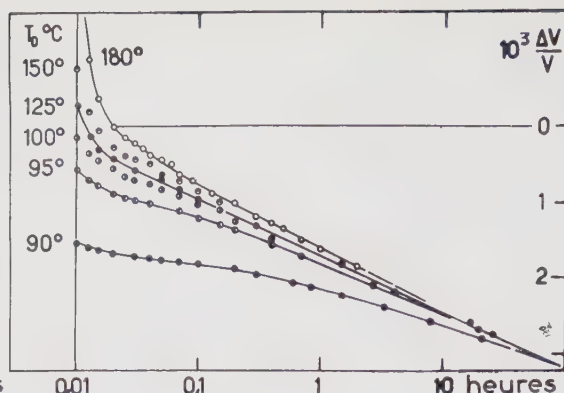


Fig. 11. Influence de T_0 . Isothermes à 80°C .

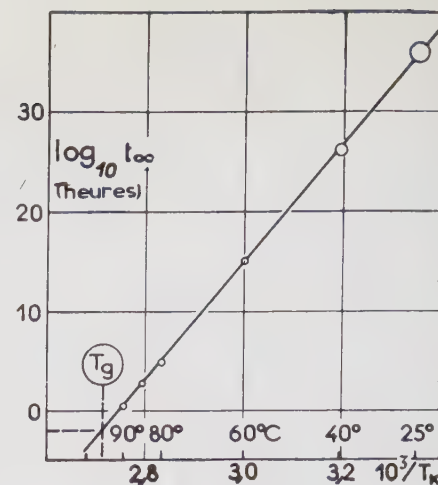


Fig. 12. Variation de $\log t_\infty$ avec $\frac{1}{T}$.

pour un temps d'observation limité à 1.000 heures). La pente de ces droites

$$\left(\frac{\delta V}{V \delta \log t} \right)_T = -\beta_T \quad (6)$$

varie très peu d'une température à l'autre. Sa valeur moyenne de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-4}$, entre 25 à 80°C , est en bon accord avec celle que donnent Fox et Flory [19]. En comparant les courbes de contraction que nous avons déduites des expériences de Alfrey, Goldfinger et Mark [16] (Fig. 6) à celles de la Figure 8, on constate que non seulement elles ont la même allure, mais aussi que leurs pentes sont de même ordre de grandeur, correspondant d'ailleurs à celui indiqué par Fox et Flory [19].

Le coefficient β apparaît ainsi comme une constante spécifique du polystyrène.

Si l'on porte les valeurs du volume spécifique obtenues à diverses températures au bout de 0,02 h (points encadrés de la Fig. 9) on obtient la droite CA dont la pente détermine ce que nous appelons le coefficient de dilatation cubique « instantanée » : $\alpha_i = (2,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$.

L'intersection de cette droite avec la droite des volumes spécifiques d'équilibre au-dessus de 100°C , AB, (dont la pente caractérise le coefficient de dilatation du volume d'équilibre $\alpha_e = (6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$), définit la température de transition T_0 , caractéristique des matériaux amorphes (dans notre cas $92,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

2) En effectuant, à des températures T_1 comprises entre 80 et 100°C , la « trempe » d'un échantillon chauffé préalablement à 115°C , on obtient les isothermes de contraction de la Figure 10. On voit que pour ces températures la contraction lente tend vers une limite bien définie, qui est atteinte d'autant plus rapidement que T_1 est plus élevée.

Les valeurs asymptotiques correspondantes du volume spécifique se situent sur le prolongement, vers des basses températures, de la droite BA de la Figure 9. Ce qui nous a permis de conclure que les volumes limites atteints dans cette région de T sont des volumes d'équilibre.

3) Influence de la température T_0 . On peut se demander si la température de chauffe T_0 à partir de laquelle on effectue la « trempe » n'a pas d'influence sur la forme des courbes de contraction.

Pour cela nous avons trempé le même échantillon à 80°C , en partant de diverses températures s'échelonnant entre 100 et 180°C . Le résultat de ces expériences est représenté par la Figure 11. Deux isothermes obtenues en refroidissant l'échantillon à partir de 95° et 90°C s'y trouvent également. Toutefois, on a pris soin de maintenir l'échantillon assez longtemps à ces deux températures avant la trempe pour que l'équilibre de volume soit atteint (Fig. 10).

Il y a de petites différences entre les volumes de l'échantillon à 80°C au bout de 0,02 h quand T_0 varie de 100 à 150°C . Cette différence augmente sensiblement si T_0 atteint 180°C , et elle est encore plus grande lorsque la trempe est effectuée à partir de 95 et 90°C . En faisant des mesures sur les courbes des Figures 10 et 11, on constate que la contraction initiale — différence des volumes obtenus au bout de 0,02 h de l'expérience où $T_0 = 115^\circ$ et dans des expériences où $T_0 = 90$ et 95° — est égale respectivement à la contraction isotherme observée à ces deux dernières températures avant la trempe à 80°C .

On peut donc dire que la contraction isotherme « se conserve » lorsqu'on refroidit l'échantillon.

Quoique les pentes initiales des diverses courbes de trempe de la Figure 11 soient légèrement différentes, elles tendent asymptotiquement, au-delà d'un certain temps, vers une courbe unique si T_0 est supérieure ou égale à 95° . L'isotherme obtenue par trempe à partir de 90°C ne tend pas vers la même courbe mais coupe celle-ci pour $t \sim 100$ h. Il semble toutefois que pour des temps de l'ordre de 1.000 h, ces deux isothermes deviennent parallèles.

Nous avons attribué les petites différences du volume initial ($T_0 \geq 100^\circ\text{C}$) à la variation de la vitesse de refroidissement qui est fonction de la différence de température ($T_0 - 80^\circ\text{C}$), c'est-à-dire à une légère variation du désordre figé lors de la trempe. L'anomalie de la courbe ($90^\circ \searrow 80^\circ$) doit être attribuée ainsi à un état initial (de la configuration moléculaire) sensiblement différent. En effet, l'échantillon a été maintenu pendant 24 h à 90°C (Fig. 10) avant la trempe à 80°C , ce qui est équivalent à une « trempe » extrêmement lente.

4) Contraction du dilatomètre. On peut se demander si le traitement thermique imposé à l'échantillon n'altère pas aussi le volume du dilatomètre. C'est pourquoi nous avons fait des essais avec un dilatomètre de type b (Fig. 2) rempli uniquement par du mercure. Nous avons constaté ainsi que le volume du récipient augmente légèrement (d'un cent millièmes environ) après une trempe de 120° à 25°C , mais retrouve sa valeur initiale au bout d'une heure environ. Les pentes initiales réelles de nos isothermes sont donc légèrement supérieures à celles des Figures 8, 10 et 11.

5) On peut se demander également si une partie de la contraction observée ne provient pas de la diffusion du mercure à l'intérieur de l'échantillon. En fait, au cours de nos expériences la masse de l'échantillon n'a jamais changé d'une manière appréciable (de l'ordre de $1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$). Aussi avons-nous écarté cette

hypothèse. De plus, étant donné l'excellente reproductibilité des volumes observés au cours de deux cycles thermiques identiques, il faudrait admettre — hypothèse absurde — que le mercure rentre dans l'échantillon ou en sort suivant T .

6) Durée de l'évolution isotherme. Si l'on extrapole la droite d'équilibre de volume BA de la Figure 9 jusqu'aux basses températures en admettant qu'elle représente bien les volumes finaux de l'évolution isotherme, (nous donnerons quelques justifications à cette hypothèse dans le chapitre consacré à la contraction du polystyrène lors de la dissolution) il est possible de calculer l'ordre de grandeur du temps (t_∞) nécessaire pour atteindre cet équilibre : il suffit d'extrapoler les parties droites des isothermes (Fig. 8 et 10) jusqu'aux volumes d'équilibre correspondants.

La Figure 12 représente la variation de $\log t_\infty$ en fonction de $1/T$, variation sensiblement linéaire correspondant à une énergie d'activation apparente de l'ordre de 270 Kcal/mole. Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de cette grandeur. On voit ainsi qu'à 25°C notre échantillon de quatre ans était extrêmement loin de son équilibre et il aurait fallu $\sim 10^{300}$ heures pour qu'il l'atteignît.

Aussi est-il étonnant que Boyer et Spencer aient pu obtenir au bout de deux ans l'équilibre de volume d'un P.S. dont la masse moléculaire était comparable à celle du nôtre.

C. INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE. LES « ISOTHERMES INTRINSÈQUES »

Examinons maintenant le comportement d'un échantillon à une température T_2 lorsqu'il a été au préalable « trempé » de T_0 ($= 115^\circ \text{C}$) à une température T_1 , et maintenu pendant un temps t_1 à cette température, T_1 et T_2 étant inférieures à T_g .

Deux possibilités peuvent se présenter :

- 1) $T_0 > T_g > T_2 > T_1$ traitement que nous appellerons « réchauffement partiel » ou
- 2) $T_0 > T_g > T_1 > T_2$ « refroidissement par étape ».

1) Réchauffement partiel.

La Figure 13 représente une famille d'isothermes de volume obtenue par un échantillon de P.S. à 80°C , après un séjour de durée variable (t_1) à 60°C . Toutes les courbes, après avoir passé par un maximum au bout d'un temps t'_M , tendent vers l'isotherme de contraction obtenue par « trempe directe » de 115° à 80°C ($t_1 = 0$) qui apparaît comme l'enveloppe commune à cette famille d'isothermes. On retrouve cette particularité, quel que soit le couple de température T_1, T_2 , à condition que $T_1 < T_2$. Aussi appellerons-nous les courbes obtenues par « trempe directe » (Figures 8 et 10) les « isothermes intrinsèques » à la température T_1 .

On peut déduire de l'examen de ces isothermes de réchauffement partiel une relation empirique entre les temps t'_M (maximum)* et t_1 , quels que soient T_1 et T_2 , pourvu que $T_1 < T_2 < T_g$:

$$\log t'_M = a \log t_1 - \log C_{1,2} \quad (7)$$

où a est un facteur voisin de 1, mais plus petit, et $C_{1,2}$ une constante qui croît rapidement avec $(T_2 - T_1)$. Le Tableau III donne quelques valeurs caractéristiques de $C_{1,2}$ et de a pour divers couples de températures.

TABLEAU III

T_1 ($^\circ \text{C}$)	T_2 ($^\circ \text{C}$)	$C_{1,2}$	a
25	40	60	0,92
40	60	65	0,92
60	80	70	0,90
40	80	1500	

Ces courbes de réchauffement partiel ont la même allure que celles obtenues lors du chauffage primitif de nos échantillons vierges; ce qui s'explique de la manière suivante.

Au cours de leur fabrication ou de leur moulage, nos échantillons ont dû être chauffés à une température supérieure à 100°C . Ils ont été refroidis ensuite plus ou moins rapidement, puis ont suivi les fluctuations saisonnières de la température du laboratoire ($25^\circ \pm 10^\circ \text{C}$). Leur premier chauffage, au bout de quatre ans correspond ainsi à un réchauffement partiel.

En ce qui concerne la variation « instantanée » de volume au cours du réchauffement partiel de T_1 à T_2 , on constate que son accroissement relatif a pour valeur $\alpha_1(T_2 - T_1)$.

Autrement dit la contraction isotherme se conserve au cours d'une élévation rapide de la température (bien entendu l'observation de ce phénomène n'est possible que lorsque les deux dilatations : instantanée et retardée, sont suffisamment distinctes, c'est-à-dire lorsque t_1 est assez grand).

La Figure 14 montre sur un autre exemple l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon. Nous avons fait varier ici et la température T_1 et le temps t_1 , de telle sorte que la contraction isotherme

$\left(-\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1}$ à T_1 , au bout du temps t_1 , soit la même ($2,4 \cdot 10^{-3}$) et nous avons choisi pour T_2 : 90°C .

Là encore « l'isotherme intrinsèque » à 90°C est l'enveloppe de toute cette famille de courbes. On trouvera dans le Tableau IV les données numériques relatives à cette série d'expériences.

Enfin, un cas particulier de ce type de traitement thermique — dont nous montrerons l'intérêt au cours de la discussion — consiste à choisir pour T_1 la plus basse de nos températures ($\sim 3^\circ \text{C}$), et pour t_1 : $t_0 = 0,02 \text{ h}$ et réchauffer ensuite l'échantillon à T_2 ; traitement que nous appellerons « trempe indirecte » de T_0 à T_2 . Dans ces conditions l'isotherme à T_2 devrait se confondre pour $t > t_0$, avec l'isotherme intrinsèque obtenue par la « trempe directe » de T_0 à T_2 . En effet d'après (7), le temps t'_M , où le volume passe par son maximum à T_2 , devrait être plus petit que t_1 , (qui

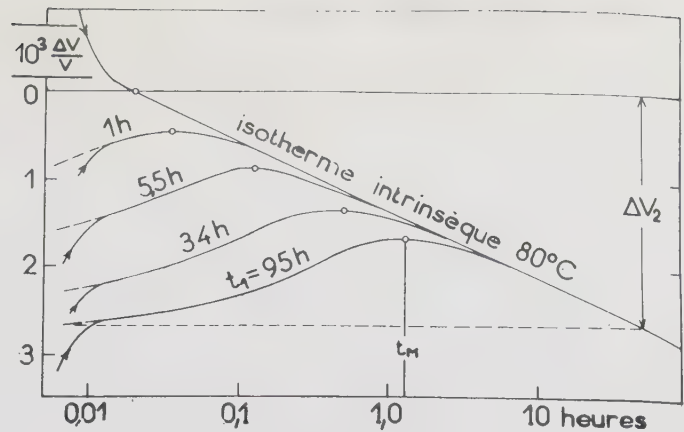


Fig. 13. — Isothermes de réchauffement partiel. $T_1 = 60^\circ \text{C}$; $T_2 = 80^\circ \text{C}$; pour diverses valeurs de t_1 .

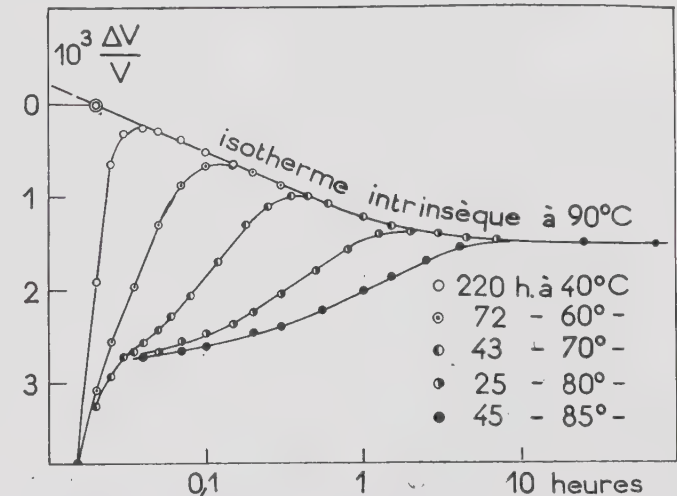


Fig. 14. — Isothermes de réchauffement partiel. $T_2 = 90^\circ \text{C}$; $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1} \sim 2,4 \cdot 10^{-3}$ pour diverses valeurs de T_1 et de t_1 .

TABLEAU IV (Figure 14)

T_1 ($^\circ \text{C}$)	t_1 (h)	t'_M (h)	$(t')_{0,5}$ (h)	t_1/t'_M
40	220	$< 0,04$	0,02	> 5.500
60	72	0,12	0,04	600
70	43	0,4	0,09	108
80	25	1,5	0,3	17
85	45	(> 5)	0,8	(< 9)

* $(t')_{0,5}$ est ici le temps où la dilatation isotherme atteint la moitié de sa valeur maxima.

est ici le temps minimum nécessaire pour obtenir l'équilibre de température) puisque $C_{1,2}$ est une constante positive plus grande que 1.

Ainsi le volume maximum à T_2 , V_2^M , après le réchauffement rapide de T_1 , devrait être inférieur mais voisin du volume observé à $0,02 \text{ h}$ après la trempe directe de T_0 à T_2 , soit V_2^0 .

En réalité, nous avons observé que V_2^M est au moins égal à V_2^0 . (La Figure 20 en donne un exemple). Nous avons attribué cet écart à la variation de vitesse de refroidissement, fonction de $(T_0 - T)$, c'est-à-dire à la variation de la configuration qui se fige différemment lors des deux sortes de trempe. Il en résulte que les isothermes intrinsèques obtenues par « trempe indirecte » sont mieux comparables entre elles que celles de « trempe directe », car elles sont relatives à un même état initial figé.

(*) Le temps t'_M étant compté à partir de l'instant où l'on a porté l'échantillon de T_1 à T_2 .

2) Refroidissement par étape*

Lorsque la température T_1 est comprise entre T_g et T_2 on obtient des isothermes d'un type différent, dont la Figure 15 donne un exemple. Elle représente une famille de courbes obtenues avec le même échantillon à la température de 60° C, après un séjour de durée variable t_1 , à 80° C. Les différentes isothermes de ce type débutent par un palier d'autant plus accusé que t_1 est plus grand et tendent, comme plus haut, vers « l'isotherme intrinsèque » obtenue par « trempe directe » ($t_1 = 0$) de 115° C à 60° C.

En examinant plus minutieusement nos résultats, nous nous sommes convaincus que ces isothermes coupent l'isotherme intrinsèque mais restent voisines de celle-ci.

Là encore le coefficient de dilatation qui régit la variation « instantanée » du volume est sensiblement α_1 .

On voit en effet sur ces courbes que la contraction isotherme à la température T_1 ($-\Delta V_1$) se conserve au cours de l'abaissement rapide de la température. (Nous avons déjà signalé ce fait à propos de la variation des isothermes intrinsèques avec la température T_0 ; Figure 11).

On peut dire d'une façon générale que la contraction isotherme acquise à une température quelconque se conserve lorsque la température de l'échantillon varie brusquement, et que l'évolution ultérieure se fait à partir de ce nouveau volume. Ou encore, l'évolution « instantanée » du volume avec la température est régie par un coefficient de dilatation cubique α_1 bien défini. Ce fait a d'ailleurs été souligné avant nous par Jenckel [15] (Figure 4).

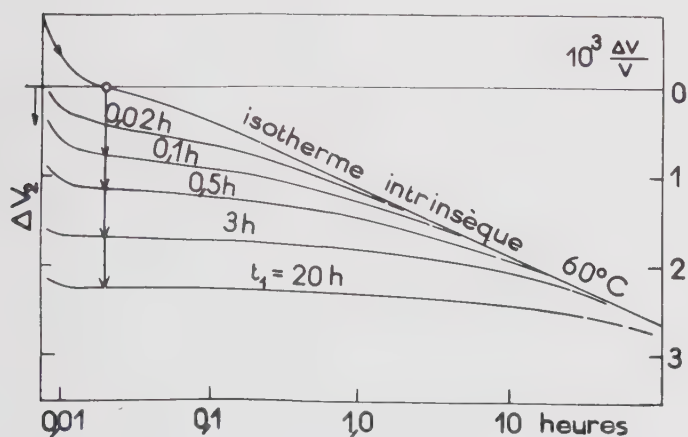


Fig. 15. — Isothermes de « refroidissement par étape ». $T_1 = 80^\circ \text{C}$; $T_2 = 60^\circ \text{C}$ pour diverses valeurs de t_1 .

3) Le problème de n températures successives, inférieures à T_g .

On peut multiplier sans limite les expériences sur l'influence de l'histoire thermique. L'étape suivante serait l'examen de l'évolution isotherme du volume à une température T_3 lorsque l'échantillon a été trempé de T_0 à T_1 et porté ensuite à T_2 tout en étant maintenu à chacune de ces deux températures pendant des durées variables t_1 et t_2 ; $T_1, T_2, T_3 < T_g$. Ce problème est bien plus complexe. Pourtant, en principe, la connaissance de l'évolution à deux températures dont nous venons de donner quelques exemples devrait contenir la réponse au cas général de l'évolution isotherme du volume à n températures successives, toutes inférieures à T_g .

Néanmoins nous avons examiné un cas particulier intéressant du traitement thermique à trois températures : $T_1, T_2, T_3 < T_g$, en prenant $T_1 = T_3$ et voisin de T_g où l'on peut atteindre l'équilibre de volume en un temps raisonnable.

La Figure 16 représente l'évolution isotherme du volume à 90° d'un échantillon traité de la manière suivante : après trempe de 115° à 90° C (T_1) on attend chaque fois assez longtemps pour atteindre l'équilibre de volume ($t_1 \sim 24$ à 48 heures, Figure 10). On refroidit ensuite cet échantillon à diverses températures $T_2 < 90^\circ \text{C}$ et on l'y maintient pendant le temps t_2 suffisant pour obtenir une contraction isotherme d'environ $1,2 \cdot 10^{-3}$ (voir Tableau V pour les T_2 et t_2). (On remarquera que la somme des

contractions isothermes, à 90° C et à T_2 , est du même ordre de grandeur que $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_1$ dans les expériences représentées par la Figure 14). Après ces deux opérations, on réchauffe de nouveau l'échantillon à 90° C ($T_3 = T_1$).

De même que précédemment, les contractions isothermes se conservent lors de tous les changements rapides de T. Cependant on n'observe pas de maxima du volume à T_3 , mais une évolution monotone d'allure exponentielle, de type $(1 - e^{-kt})$ vers le volume d'équilibre à 90° C.

Le Tableau V renferme les temps de demi-évolution $(t'')_{0,5}$ à 90° de ces isothermes. Il est intéressant de les comparer au temps $(t')_{0,5}$ obtenu plus haut pour les isothermes de la Figure 14.

TABLEAU V (Figure 16)

T_2 (°C)	t_2 (h)	$10^3 \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_2}$	$(t'')_{0,5}$ (h)	$t_2/(t'')_{0,5}$	$t'_M/(t'')_{0,5}$
40	260	1,20	< 0,02	> 13.000	2,0
60	65	1,16	0,06	1.100	2,0
70	43	1,25	0,17	250	2,3
80	20	1,20	0,40	50	3,8
85	45	1,22	0,9	50	—

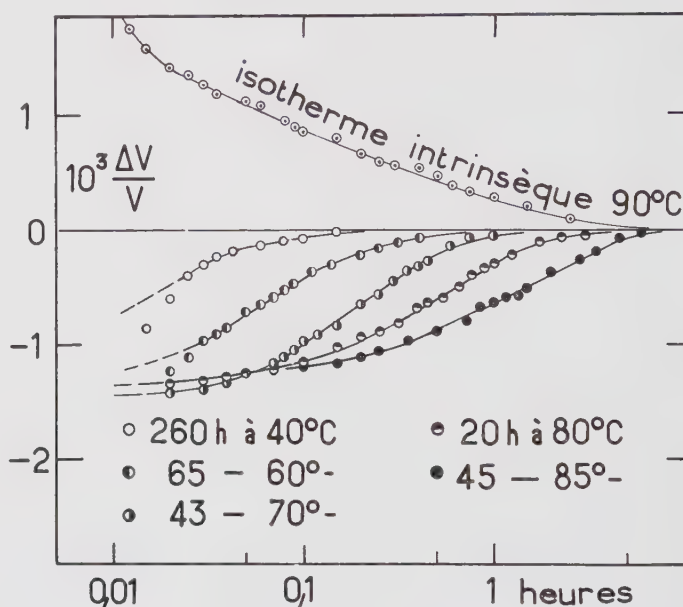


Fig. 16. — Isothermes après traitement à trois températures. $T_1 = T_3 = 90^\circ \text{C}$; les valeurs de t_2 et de T_2 sont indiquées sur la figure.

On remarquera que les rapports $t'_M/(t'')_{0,5}$ varient relativement peu. (t'_M : temps des maxima de volume des isothermes de la Figure 14).

Notons que dans cette série d'expériences (comme d'ailleurs dans les expériences représentées sur la Figure 14, tout au moins pendant une partie de l'évolution isotherme) le volume de l'échantillon est constamment plus petit que le volume d'équilibre. Il découle de cette observation que le volume d'équilibre n'est pas l'état le plus compact.

Notons aussi que l'équilibre de volume à T_3 , est atteint en général plus rapidement qu'après trempe directe de T_0 à $T_1 = T_3 = 90^\circ \text{C}$.

Ces isothermes indiquent que l'évolution à la température $T_2 < T_1$ n'affecte pas l'état final acquis à la température T_1 . Nous avons constaté d'une façon plus générale que si après une succession de séjours de durées variables à n températures $T_1 \dots T_n$, toutes inférieures à la température $T_1 < T_g$, l'on porte de nouveau l'échantillon à la température T_1 , son volume sera toujours plus petit (ou égal) à son volume final observé à T_1 .

D. COMPARAISON DES DIVERS POLYSTYROLÈNES

Nous nous sommes demandé si les résultats rapportés ci-dessus ne sont pas spécifiques à notre échantillon de type (A). C'est pourquoi nous avons entrepris des expériences semblables avec cinq autres types de polystyrène (de fabrication industrielle)

(*) L'étude du refroidissement par étapes donne la solution du problème du « recuit » des polymères vitreux

(**) On sait en effet que le principe de superposition de Boltzmann [23] [2] donne souvent une réponse satisfaisante [24] au problème analogue lorsqu'il s'agit des déformations mécaniques élasto-visqueuses qui se succèdent dans le temps.

énumérés dans le Tableau I. Les isothermes intrinsèques ont toutes présenté, non seulement la même allure, mais encore la même pente, à l'exception de l'une d'entre elles (C). Elles étaient ainsi quasiment superposables, à une température donnée.

Toutefois, le polymère (F) de bas P.M. avait des caractéristiques sensiblement différentes. Nous y reviendrons.

Le Tableau VI renferme quelques valeurs moyennes caractéristiques en vue de la comparaison.

TABLEAU VI

P.S.	$10^4\alpha_1^*$ (/°C)	$10^4\alpha_e^*$ (/°C)	$10^4\beta$ (à 60°C)	T_g (°C)	$v_{sp}(t = 0,02 \text{ h})$ (cm³/g)
A	2,25	6,10	7,60	92,5	0,9547
B	2,25	6,10	7,5	92	0,9547
C	2,25	6,20	8,1	89	0,9565
D	2,3	6,2	7,60	91	(0,955)
E	2,4	6,2	7,5	87,5	(0,955)
F	2,1	6,0	11,3	63	—

* Les valeurs de α_1 ont été mesurées entre 25° et 60° C, celle de α_e entre 100 et 130° C.

On voit que les écarts des coefficients α et β sont de l'ordre des erreurs de mesure (excepté C et F) quoique les températures T_g soient légèrement différentes.

E. EXTENSION DES RÉSULTATS AUX AUTRES POLYMÈRES AMORPHES

D'autres polymères amorphes, que nous avons énumérés au chapitre des matériaux, nous ont également donné des courbes de contraction isotherme sensiblement linéaires en fonction de $\log t$, pour des températures inférieures à leur point de transition T_g . Toutefois, les phénomènes sont souvent plus compliqués du fait que les diagrammes $V = f(T)$ ne sont pas aussi simples que celle du P.S., exception faite pour le polychlorure de vinyle.

Malheureusement, il est difficile de tirer des conclusions valables, pour ce dernier matériau, étant donné qu'il se décompose au cours du chauffage avec dégagement d'un produit gazeux (HCl), ce qui masque en grande partie la contraction isotherme.

En conclusion, nous pouvons affirmer que tous les hauts polymères vitreux sont dans un état instable et tendent vers des valeurs d'équilibre d'autant plus lointaines qu'ils se trouvent à une température plus basse par rapport à leur température de transition T_g . Ils se contractent avec une vitesse inversement proportionnelle au temps qui s'est écoulé depuis leur formation (ou mieux depuis leur dernier refroidissement d'une température supérieure à T_g). Leur volume spécifique à une température $T < T_g$ est donc fonction de leur « âge ».

Par contre, les hauts polymères à l'état caoutchouteux (ou liquide) sont généralement en équilibre interne. C'est ainsi que pour le polyisobutylène ($T_g \sim -65^\circ\text{C}$), nous n'avons jamais pu mettre en évidence aucune variation isotherme du volume dans la gamme des températures de nos expériences.

Chapitre III

DISCUSSION DE L'ÉVOLUTION ISOTHERME DU VOLUME DU POLYSTYROLÈNE

A. UNE EXPRESSION ALGÈBRE SIMPLE DES ISOTHERMES INTRINSÈQUES

Nous avons vu (Figure 8) que les courbes de contraction isotherme de volume tendent toutes asymptotiquement vers des droites dont la pente

$$\beta_T \equiv \beta = -\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta(\log t)} \quad (6)$$

varie peu avec la température.

Pour préciser l'écriture nous désignerons par V le volume actuel de l'échantillon et nous affecterons ce caractère de deux indices dont le supérieur se rapporte au temps t et l'inférieur à la température T . Nous écrirons d'autre part $\log t$ pour les logarithmes décimaux et $\text{Log } t$ pour les logarithmes naturels.

L'équation de cette droite asymptotique peut être obtenue facilement en intégrant (6), soit :

$$\left(\frac{\delta V}{V}\right)_T = -\beta \delta(\log t) = -\beta' \delta(\text{Log } t)$$

β' étant défini par

$$\beta' = \beta \log e = 0,4343 \beta \quad (8)$$

En désignant par V_T^0 le volume initial de l'échantillon après la trempe de $T_0 > T_g$ à T au moment où l'équilibre de température est atteint, on a

$$-\text{Log}\left(\frac{V_t}{V_T^0}\right)_T = \beta' \text{Log } t = \beta \log \frac{t}{t_0}$$

où $\log t_0$ est l'abscisse du point de la droite asymptotique dont l'ordonnée est V_T^0 (Figure 17).

Comme la variation du volume est petite par rapport à V_T^0 (de l'ordre du millièrme) on peut écrire sans commettre une erreur appréciable

$$-\text{Log}\left(\frac{V_t}{V_T^0}\right)_T = \left(\frac{V_T^0 - V_t}{V_T^0}\right)_T \equiv v_T(t) \equiv v = \beta \log \frac{t}{t_0} \quad (9)$$

où nous introduisons, pour simplifier l'écriture, la contraction isotherme du volume par cm^3 , v , (de signe contraire à celui de

la variation de volume) à partir de sa valeur initiale V_T^0 . Ce dernier est défini pour chaque température $T < T_g$ (Figure 9) par :

$$V_T^0 = V_{298}^0 [1 + \alpha_1 (T - 298)] \quad (10)$$

α_1 étant le coefficient de dilatation cubique « instantanée », ($\sim 2,25 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$) et V_{298}^0 le volume de l'échantillon déterminé directement à partir de sa masse et de sa densité à $25,00^\circ\text{C}$ et à $t = t_0 = 0,02 \text{ h}$ après la trempe à 25°C . Nous reviendrons sur cette détermination dans le chapitre consacré à la dissolution du P.S.

L'expression (9) ne représente que la partie linéaire de nos isothermes. Mais il est facile de la modifier pour qu'elle rende compte, au moins qualitativement, de la courbure initiale (voir en particulier les isothermes de 3° , 25° et 40°C de la Figure 8), de la courbure finale (isothermes de la Figure 10) et des limites de variation de v .

D'après (9) en effet v varie de $-\infty$ à $+\infty$ pour des valeurs positives de t . En réalité v varie seulement de 0 à Δv_T ; Δv_T

(où simplement Δv) étant la contraction limite $\left(\frac{V_0 - V^\infty}{V_0}\right)_T$ lorsqu'on atteint l'équilibre de volume (Figure 17).

a) Pour qu'on ait $v = 0$ non pas pour $t = t_0$ mais pour $t = 0$, c'est-à-dire à l'instant — mal défini d'ailleurs — où la contraction isotherme commence, il suffit de modifier l'expression (9) en écrivant :

$$v = \beta \log \left(\frac{t}{t_0} + 1\right) \quad (11)$$

où t_0 est défini comme précédemment. La relation (11) vérifie non seulement les conditions initiales mais reproduit la courbure des isothermes au voisinage de l'origine de v (Fig. 17). Cette fonction tend rapidement vers la droite définie par (9) si $t > t_0$. Mais lorsque t tend vers l'infini, v défini par (11) y tend aussi.

b) La contraction limite serait atteinte sur la droite (9) au bout d'un temps t_m (Figure 17), où l'on a :

$$\Delta v = \beta \log \frac{t_m}{t_0} \quad (12)$$

et aussi d'après (11) :

$$\Delta v = \beta \log \left(\frac{t_m}{t_0} + 1\right) \approx \beta \log \frac{t_m}{t_0} \quad (12 \text{ b})$$

si $t_m > t_0$. Au voisinage et au-delà de ce temps la contraction réelle n'est plus représentée par (11). Pour introduire cette limite supérieure de contraction il suffit de retrancher de v donné par (11) la contraction fictive qui aurait lieu au-delà de t_m ; nous écrirons pour cette dernière une expression analogue à (11) en remplaçant t_0 par t_m , soit :

$$v_{\text{net}} = \beta \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right)$$

On a donc finalement pour v l'expression :

$$v_T(t) = \beta_T \left[\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) \right] \quad (13)$$

qui peut s'écrire aussi en tenant compte de (12)

$$v_T(t) = \beta_T \log \frac{t_m(t + t_0)}{t_0(t + t_m)} = \Delta v_T - \beta_T \log \frac{t + t_m}{t + t_0} \quad (13 \text{ b})$$

Ces deux relations équivalentes rendent bien compte non seulement des limites de contraction mais aussi représentent fidèlement l'allure générale de nos isothermes intrinsèques quel que soit t . Un fait remarquable est que l'accord est quantitatif pour les courbes de la Figure 10. Il est moins bon pour la courbure initiale des isothermes de basses températures (Fig. 8); nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Enfin, le volume de l'échantillon peut être défini pour chaque température $T < T_g$ et à chaque instant t par

$$V_T^t = V_T^0 (1 - v) \quad (9 \text{ b})$$

soit explicitement en tenant compte de (10) et de (13)

$$V_T^t = V_{298}^0 [1 + \alpha_1 (T - 298)] \left\{ 1 - \beta \left[\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) \right] \right\} \quad (14)$$

Cette relation exprime également la variation du volume spécifique si l'on divise les deux membres par la masse de l'échantillon.

L'expression de la contraction isotherme (13) renferme trois paramètres caractéristiques : β , t_0 et t_m qui ne dépendent que de la température et dont nous allons étudier les variations.

1) La variation de β avec T .

Nous avons déjà mentionné que la pente β des parties droites des isothermes intrinsèques, que nous appellerons **coefficient de contraction isotherme**, varie peu avec la température. Remarquons que la valeur absolue de cette constante (qui est un nombre sans dimension) dépend du système logarithmique choisi (8), mais non de l'unité de temps.

Par une série de déterminations à diverses températures, dont nous avons estimé la précision à 1 %, nous avons pu constater que β est proportionnel à la température absolue (*)

$$\beta_T = \beta_0 T; \beta_0 = \text{Cte} \quad (15)$$

TABLEAU VII

T		$10^4 \beta$	$10^4 \beta_0$ (/°K)
°C	°K		
2,8	275,8	6,05	2,19
25	298	6,60	2,22
40	313	7,15	2,28
60	333	7,60	2,28
80	353	8,05	2,28
90	363	(8,0)	...

On voit d'après le Tableau VII que $\beta_0 = 2,28 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{K}$ est constant entre 40° et 80°C. On constate des écarts aux basses températures et au-delà de 80°C, soit parce que la contraction n'a pas encore atteint son taux logarithmique maximum pendant la durée des expériences ($T < 40^\circ\text{C}$), soit parce qu'on était trop près de l'équilibre ($T > 80^\circ\text{C}$).

2) La variation de t_0 avec T .

Le paramètre t_0 est par définition le temps où la droite (9) coupe l'ordonnée $v = 0$ (ou $V = V_T^0$) (Figure 17). Il caractérise ainsi la position relative des isothermes le long de l'axe $\log t$

(*) Dans une publication antérieure [22] nous avons admis β constant : $7,5 \cdot 10^{-4}$. En fait cette valeur était une moyenne obtenue entre 25° et 80°C.

et indique le retard à l'établissement d'une sorte de régime permanent : contraction linéaire en fonction de $\log t$. On peut donc déterminer ce temps en extrapolant les parties droites des isothermes jusqu'au volume V_T^0 , c'est-à-dire jusqu'aux volumes observés au bout de 0,02 h. après la trempe.

La détermination exacte de t_0 se heurte à un certain nombre de difficultés inhérentes à la nature même des expériences, par suite de la mauvaise définition de l'origine des temps et des valeurs de V_T^0 .

Il est évident, en effet, que le temps t qui figure dans les expressions ci-dessus devrait être compté à partir du moment t_0 où toute la masse de l'échantillon est en équilibre thermique à la température T . Or cet équilibre n'est pas atteint en même temps dans les diverses régions de l'échantillon. Il en résulte, d'une part, que l'origine des temps est variable d'un point à l'autre et, d'autre part, que l'histoire thermique (par suite de la variation spatiale de la vitesse de refroidissement) est également fonction des coordonnées de l'élément de volume.

Pour des températures supérieures à 60°C (Figures 8 et 10) t_0 est de l'ordre de grandeur de t_m , il est impossible de déterminer dans ce cas ce temps par simple extrapolation. C'est ainsi que l'on observe (Figure 10) pour des isothermes entre 80°C et T_g un temps t_0 apparemment unique qui est égal au temps t_m admis.

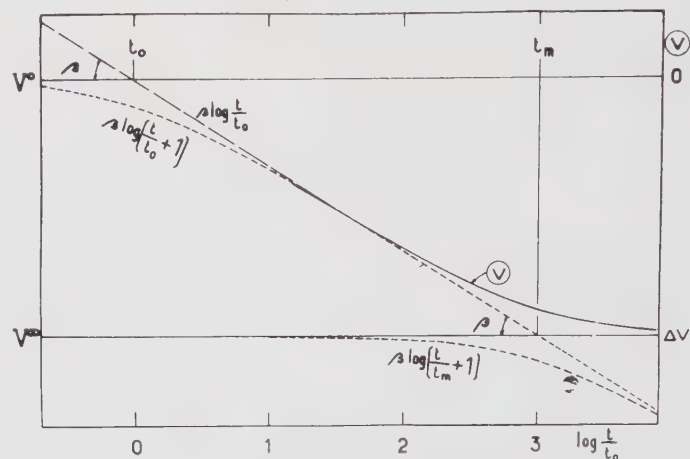


Fig. 17. — L'allure générale des isothermes intrinsèques

Cette difficulté en entraîne une seconde provenant de la nature conventionnelle du volume V_T^0 . Il est évident, en effet que la contraction retardée s'opère pendant toute la durée du refroidissement, et il est difficile de situer son origine. On peut néanmoins surmonter partiellement cette difficulté en opérant dans les mêmes conditions de refroidissement. C'est pourquoi nous avons déterminé les valeurs de V_T^0 non par la méthode de la trempe directe de T_0 à T mais en refroidissant le dilatomètre de 115°C à 2 — 3°C pendant une minute, et en le réchauffant aux diverses températures T ; traitement que nous avons appelé plus haut « trempe indirecte ». Si l'on extrapole la partie droite de nos isothermes intrinsèques jusqu'au maximum ainsi obtenu à T , on peut déterminer une nouvelle série de valeurs de t_0 soit (t_0), mieux définies. La Figure 20 donne un exemple de la variation du volume V_T^0 avec ces deux traitements thermiques différents.

Le Tableau VIII renferme une série de valeurs de t_0 obtenues à partir du même échantillon, soit par trempe directe : t_0 , soit par trempe indirecte : (t_0). On constate que la différence de ces valeurs est de l'ordre de $\pm t_0$ (0,01 h). Autrement dit le temps t doit être compté d'une manière correcte à partir de 0,01 heure après l'instant de la trempe.

TABLEAU VIII

T (°C)	t_0 (heures)	(t_0) (heures)	$\log(t_0)$
2,8	1,3	1,3	0,13
25	0,25	0,23	— 0,6
40	0,09	0,08	— 1,1
60	0,03	0,02	— 1,7
80	0,02	0,01	— 2,0

Si l'on porte les valeurs de $\text{Log } (t_0)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, on constate qu'elles s'alignent bien sur une droite. On peut donc considérer (t_0) comme temps de relaxation d'un certain processus. La pente de la droite, $d[\text{Log}(t_0)]/d(1/T)$, donne une « énergie d'activation » : E_a^0 de l'ordre de 13 Kcal/mole.

Pour d'autres échantillons les résultats sont sensiblement les mêmes avec une dispersion de ± 3 Kcal/mole.

Cette énergie d'activation est comparable à la valeur de 12 Kcal/mole observée par Boyer et Spencer à propos de la dilatation isotherme du P.S. [17]. Son ordre de grandeur caractérise en général la variation avec la température du coefficient de diffusion D , des corps de bas poids moléculaire dans les hauts polymères. Aussi pourrait-on admettre que E_a^0 est l'énergie d'activation d'un processus d'autodiffusion du polystyrène, l'unité diffusante étant un segment réduit de la molécule, ne comprenant que quelques unités de monomère, ou simplement le noyau phénolique. L'on sait, en effet, que l'énergie d'activation de diffusion, E_a^D , croît rapidement avec la taille de la molécule diffusante [25] [26].

Nous avons une raison de plus pour appuyer cette hypothèse. En effet, l'établissement d'un régime permanent de diffusion moléculaire, comme d'ailleurs de diffusion thermique, fait intervenir les dimensions du corps considéré. Si t_0 est la durée d'établissement d'un tel régime il doit varier avec les dimensions de l'échantillon.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué deux séries d'expériences : l'une avec une poudre divisée (diamètre moyen des grains = 0,2 mm) et l'autre avec un cylindre de 6 mm de diamètre que nous avons coulé à partir du même matériau.

Nous nous attendions ainsi à une relation de la forme $\frac{t_0}{d^2} = \text{Cte}$ (d étant le diamètre des grains et du cylindre) à une température donnée.

En fait, les variations observées de t_0 n'ont pas vérifié cette relation probablement parce que ces deux échantillons n'étaient pas comparable d'une manière géométrique aussi simple. Par contre nous avons constaté l'égalité des rapports $\frac{t_0}{t_m}$ pour ces deux échantillons à chaque température. Or t_0 est le temps d'établissement de l'équilibre de température, phénomène de « diffusion thermique » où les conditions géométriques (aux limites) et l'équation différentielle sont les mêmes que pour la « diffusion moléculaire ».

On peut alors penser, comme l'ont déjà suggéré Alfrey, Goldfinger et Mark [16] que le phénomène de contraction du volume serait un phénomène de diffusion dans lequel ce seraient des trous dispersés dans la masse du polymère qui diffuseraient vers la surface. Mais le coefficient de contraction isotherme β , et la durée t_m nécessaire à l'équilibre final du volume, sont indépendants des dimensions de l'échantillon. Cependant, il est normal que le phénomène de contraction du volume soit compliqué d'un processus de diffusion. En effet la contraction d'un élément de volume intérieur de l'échantillon ne peut pas être observée immédiatement après son apparition, elle doit nécessairement s'acheminer vers la surface. D'après ce que nous venons de dire, ce processus de propagation doit être bien plus rapide que la contraction des divers éléments de volume qui en est l'origine car, s'il était plus lent que le réarrangement moléculaire, le phénomène global devrait obéir encore aux lois de la diffusion.

Quoiqu'il en soit nous lierons le temps t_0 et E_a^0 à un phénomène d'autodiffusion où les unités mobiles sont des segments moléculaires de faibles dimensions par rapport à la molécule entière.

Soulignons enfin que ni t_0 ni E_a^0 ne peuvent raisonnablement déterminer la variation apparente de T_g avec la durée des expériences, comme l'ont affirmé Boyer et Spencer [17]. En effet, s'il en était ainsi, l'équilibre de volume serait atteint à 25°C, par exemple, au bout de quelques centaines d'heures, alors que nos échantillons vieux de quatre ans en étaient bien loin. En fait, cette variation de T_g est déterminée par la variation avec la température du temps t_m .

3) Variation de t_m avec T .

Si l'on admet que la contraction isotherme limite : Δv_T est définie à chaque température par l'écartement des droites AC, AD de la Figure 9 (ce qui correspond bien à nos observations, tout au moins pour des températures où $t_m < 1000$ h ; Figure 10), on a

$$\Delta v_T = \frac{V_g}{V_T^0} (\alpha_0 - \alpha_1) (T_g - T) - \Delta \alpha (T_g - T) \quad (16)$$

où α_0 est le coefficient de dilatation cubique du volume d'équilibre ; α_1 le coefficient de dilatation « instantanée » ; $\Delta \alpha = \alpha_0 - \alpha_1$;

V_g le volume (d'équilibre) de l'échantillon à T_g . On a négligé $V_g/V_T^0 = [1 + \alpha_1 (T_g - T)]$ peu différent de 1 ; cette approximation est justifiée par la marge d'erreur qu'implique cette extrapolation linéaire des volumes d'équilibre vers les basses températures.

On peut en déduire immédiatement la fonction qui relie t_m à T à l'aide de l'expression (12) en remarquant que β est proportionnelle à la température absolue. On obtient ainsi d'après (12), (15) et (16) :

$$\log \frac{t_m}{t_0} = \frac{\Delta \alpha (T_g - T)}{\beta} = \frac{\Delta \alpha}{\beta_0} \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \quad (17)$$

En dérivant cette expression par rapport à $1/T$, on a :

$$\frac{d(\text{Log } t_m)}{d(1/T)} = 2,30 \frac{\Delta \alpha}{\beta_0} T_g + \frac{d(\text{Log } t_0)}{d(1/T)} \quad (17b)$$

Autrement dit $\text{Log } t_m$ est, comme $\text{Log } t_0$, une fonction linéaire de $1/T$; l'énergie d'activation apparente sera d'après (17 b) :

$$E_a^m = E_a^0 + 2,30 RT_g \frac{\Delta \alpha}{\beta_0} \quad (18)$$

En substituant les valeurs numériques :

$\Delta \alpha = 3,8 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$; $\beta_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{K}$; $T_g = 365^\circ\text{K}$ on obtient pour E_a^m : 290 Kcal/mole.

Ce résultat concorde bien avec la valeur de 270 Kcal/mole obtenue par extrapolation directe des isothermes (Figure 12).

On a ainsi

$$\frac{1}{(t_0)} = A \exp \left(- \frac{L_a^0}{RT} \right) \quad (19)$$

$$\frac{1}{t_m} = B \exp \left(- \frac{E_a^m}{RT} \right) \quad (20)$$

Les constantes A et B peuvent être calculées à partir d'un couple de valeurs particulières de (t_0) et de t_m à une température donnée. En prenant pour 60°C : (t_0) = 0,02 h (Tableau VIII) et $t_m = 10^{15}$ h (Figure 12), on a : $A = 10^{10,2}$ et $B = 10^{17,4}$ /heure.

Il est plus intéressant d'écrire (20) sous une forme différente en remarquant que, pour T_g , $t_m = t_0$. Ce qui revient à définir T_g comme la température la plus basse où l'équilibre de volume est encore atteint avec l'équilibre thermique. On a dans ce cas, en remplaçant B par $\exp(E_a^m/RT_g)/t_0$

$$\frac{1}{t_m} = \exp \left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (21)$$

Si nous généralisons cette définition de T_g en disant que la température apparente de transition, T_g' , se manifestera lorsque la durée t des expériences est égale à (ou de l'ordre de grandeur de) t_m on a aussi :

$$\frac{t}{t_m} = \exp \left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T_g'} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (22)$$

En divisant (22) par (21), on obtient :

$$\frac{t}{t_0} = \exp \left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T_g'} - \frac{1}{T_g} \right) \right] = \exp \left[\frac{E_a^m}{R} - \frac{T_g - T_g'}{T_g T_g'} \right]$$

c'est-à-dire en première approximation si T_g' est peu différent de T_g :

$$\frac{t}{t_0} = \exp \left[\frac{E_a^m}{RT_g^2} \Delta T_g \right] ; (\Delta T_g = T_g - T_g')$$

$$\text{ou encore : } \Delta T_g = \frac{RT_g^2}{E_a^m} \text{Log } \frac{t}{t_0} = \Theta_g \text{Log } \frac{t}{t_0} \quad (23)$$

Θ_g étant une température. Le rapport $\frac{RT_g^2}{E_a^m}$ est de l'ordre de

1°C pour ces expériences. On peut donc dire que la variation de T_g par rapport à une expérience de référence caractérisée par un temps t_0 sera proportionnel au Log de la durée de la nouvelle expérience. C'est-à-dire numériquement, pour abaisser de n degrés la température apparente de transition du P.S. il faut multiplier la durée des expériences par e^n environ. C'est ce qui explique la stabilité apparente de T_g .

Notons que Catsiff et Tobolsky [27] en étudiant la relaxation mécanique de six polymères amorphes trouvent que le rapport RT_g^2/E_a est voisin de 1°C dans la région de transition vitreuse.

Comme ils déterminent les énergies d'activation E_a à partir de la variation des temps de relaxation avec $1/T$, il semble qu'il y

ait corrélation étroite entre le non-équilibre thermodynamique et mécanique des polymères vitreux.

Remarque. La loi de variation de t_m avec $\frac{1}{T}$ a été déduite de la relation (12) en admettant pour limite de contraction la valeur Δv_T donnée par (16). Mais, comme la contraction isotherme du volume est sensiblement fonction linéaire de $\log t$, nous pouvons appliquer le même raisonnement à une contraction intermédiaire qui soit une fraction de Δv_T , soit $p\Delta v_T$, où p peut varier entre 0 et 1. Si t_p est le temps nécessaire pour atteindre cette contraction et si $0,9 > p > 0,1$, nous pouvons encore appliquer la relation (12b) et nous avons

$$v_T(t_p) = \beta \log \frac{t_p}{t_0} = p\Delta v_T = p\Delta\alpha (T_g - T)$$

Par un raisonnement identique à celui que nous avons employé pour t_m , on peut alors définir une énergie d'activation apparente E_a^p associée à cette contraction limitée; nous aurons comme plus haut (18) :

$$E_a^p - E_a^0 = 2,30 \frac{RT_g}{\beta_0} p\Delta\alpha = p(E_a^m - E_a^0) = p\Delta E_a \quad (24)$$

Il en résulte que l'énergie d'activation apparente varie linéairement avec la contraction relative : $(v/\Delta v) = p$, et tend vers une valeur limite E_a^m lorsque le volume s'approche de sa valeur d'équilibre ($p = 1$). Nous reviendrons souvent sur cet aspect du phénomène.

4) Les énergies d'activation apparentes.

L'énergie d'activation déduite de la variation du $\log$ d'un paramètre de vitesse en fonction de $1/T$ et exprimée en Kcal/mole, se rapporte à N processus moléculaires, N étant le nombre d'Avogadro. Le processus moléculaire élémentaire est le franchissement d'une barrière de potentiel par une molécule ou une fraction de molécule ou un groupe de molécules.

Or, dans le cas des hauts polymères, il ne peut s'agir en général de la molécule entière mais d'une fraction de celle-ci et le nombre de monomères qui constituent ce segment peut varier entre certaines limites.

On est ainsi conduit naturellement à l'hypothèse de travail suivante : la barrière de potentiel qui s'oppose au mouvement d'un monomère (ou d'une unité mobile quelconque) a une valeur déterminée ϵ_a . Nous l'appellerons barrière énergétique élémentaire. Il existe à l'intérieur du polymère divers processus de réarrangement, différents les uns des autres par le nombre n d'unités mobiles qui y participent d'un bloc : ces processus impliquent une énergie d'activation $n\epsilon_a$.

On peut faire diverses hypothèses sur la nature de l'unité mobile, de son mouvement, et sur la valeur de ϵ_a . Il peut s'agir, par exemple, d'une rotation gênée autour de liaisons C — C dans une chaîne linéaire. On peut admettre alors que la barrière énergétique séparant les trois positions principales d'un groupement latéral est du même ordre que la barrière de rotation gênée dans l'éthane, soit 2,8 Kcal/mole [28] [29], nombre qu'il faut doubler car toute rotation d'un groupement mobile (d'un monomère de P.S. par exemple) dans une chaîne linéaire (excepté aux bouts) implique les deux liaisons C — C qui le limitent.

On peut supposer encore qu'il s'agit d'une énergie d'interaction entre les diverses chaînes. Mark [30] indique pour le polystyrène, en admettant un nombre de coordination de 4, une énergie de cohésion entre les groupes CH_2 et C_6H_5 de 4 Kcal/mole pour une distance de 5 Å. Or pour ce corps les rayons X indiquent une distance privilégiée de 4,8 Å [31] entre unités structurales (quoi qu'on trouve également une distance environ deux fois plus grande). Il semble que le nombre de coordination de 4 soit également raisonnable pour toutes les chaînes linéaires. Il s'agit cette fois d'une unité énergétique rapportée au motif C_6H_5 , c'est-à-dire au monomère.

Ces deux hypothèses conduisent donc à des énergies d'activation élémentaires ϵ_a peu différentes : 4 à 5,6 Kcal/mole monomère. Dans ces conditions E_a^0 s'opposerait au mouvement d'un segment de trois unités de monomère (u.m.) E_a^m serait relatif à un segment d'environ 60 u.m.

D'autre part, comme nous l'avons vu, on peut associer à chaque phase de la contraction isotherme une énergie d'activation apparente E_a^p qui croît de E_a^0 jusqu'à E_a^m (24), ce qui conduit à admettre, d'après ce qu'on vient de dire, que le nombre n de monomères participant d'un bloc au processus moléculaire croît à mesure qu'on se rapproche de l'équilibre. Il tend, d'après notre estimation, vers la limite $n \sim 60$, ce qui ne représente qu'une fraction de la molécule entière, dont le degré de polymérisation était dans nos expériences de l'ordre de 2.000.

Cette façon d'interpréter revient à évaluer de préférence la barrière énergétique élémentaire, ϵ_a , à partir de l'énergie

d'interaction des segments unitaires. On ne voit pas en effet pourquoi l'énergie d'activation de rotation croîtrait proportionnellement avec le nombre de liaisons C — C qui y participent; tout au contraire, les extrémités d'un segment sont d'autant plus indépendantes (libres) qu'il comprend plus de liaisons C — C. Toutefois on ne doit pas exclure la possibilité de telles rotations gênées pour des segments courts (2 à 3 u.m.).

Nous sommes arrivés ainsi à l'image suivante : pour qu'une unité mobile puisse changer de position en occupant une lacune de structure (un «trou»), non seulement elle doit vaincre la barrière énergétique («interne») de rotation ($\sim E_a^0$) mais aussi elle doit déplacer simultanément un certain nombre n d'unités voisines — auxquelles elle est fortement liée — et vaincre n barrières («externes» ou «internes») énergétiques ($p\Delta E_a$). Ce nombre n est cependant limité et dépend de la nature du mouvement de l'unité mobile.

On peut, à l'aide de ces hypothèses, essayer d'interpréter les résultats de Fox et Flory sur la viscosité η du polystyrène [19]. En étudiant la variation de η en fonction de la température et de la masse moléculaire ces auteurs trouvent que l'énergie d'activation

apparente $E_a^\eta = R \frac{d \log \eta}{d(1/T)}$ est fonction de T^{-5} — ce qui paraît un peu risqué — mais qu'elle a à T_g la même valeur : 110 Kcal/mole quel que soit le P.M. (Rappelons que les températures T_g varient entre 40° et 100°C lorsque la masse moléculaire croît de 2.000 à 90.000).

L'accroissement de E_a^η lors d'un abaissement de T serait dû à un accroissement du nombre des unités mobiles participant simultanément au processus moléculaire déterminant la viscosité, ou encore à l'accroissement de la longueur du segment effectuant d'un bloc le processus. La longueur limite de ce segment à T_g est indépendante de la masse moléculaire.

Comme la masse moléculaire la plus petite des P.S. étudiés par Fox et Flory était 2.000 (~ 20 u.m.) cette longueur limite devrait être inférieure à celle d'un segment de 20 monomères. Un tel segment limite de 20 u.m. est bien plus court que celui ($n \sim 60$) que nous avons déduit de nos expériences de contraction. Il ne faut pas cependant s'appesantir sur cette contradiction car les deux phénomènes observés (écoulement laminaire et contraction de volume) sont très différents.

On se pose cependant la question suivante : le phénomène de contraction isotherme du volume ne doit-il pas changer d'aspect lorsqu'on arrive à des polystyrènes dont le degré de polymérisation est inférieur à 60 et donner une énergie d'activation E_a^m plus faible, c'est-à-dire (18) une constante β_0 plus grande ? ($\Delta\alpha$ dépend peu de P.M. [32]).

C'est ce que nous avons effectivement vérifié avec un polystyrène de bas poids moléculaire (F) dont les caractéristiques sont données dans les Tableaux I et VI.

Les isothermes intrinsèques de ce polymère ont la même allure que celles des autres échantillons, mais leur pente β_T à une même température est sensiblement supérieure. Le Tableau IX donne ces nouvelles valeurs de β .

On voit que la relation (15) : $\beta = \beta_0 T$, est encore valable avec un coefficient $\beta_0 = 3,40 \cdot 10^{-6}/^\circ K$.

D'autre part, dans la gamme des températures étudiées, les valeurs observées de t , semblent indiquer une énergie d'activation E_a^0 du même ordre de grandeur que pour les autres polymères. En appliquant la relation (18) à ces résultats on obtient avec les nouvelles valeurs numériques :

$$E_a^m = E_a^0 + 2,3 RT_g \frac{\Delta\alpha}{\beta_0} \approx 185 \text{ Kcal/mole.} \quad (18)$$

TABLEAU IX

T (°C)	$10^6 \beta$	$10^6 \beta_0$ (/°K)
25	1,01	3,38
40	1,06	3,39
50	1,10	3,40
60	1,13	3,40

Si l'on admet que dans ces expériences le segment mobile correspondant est la molécule entière ($M \sim 3.600$; ~ 35 u.m.), on trouve : $\epsilon_a \sim 5,3$ Kcal/mole, qui est d'un ordre de grandeur raisonnable.

Il résulte de cette remarque que l'on peut apprécier le degré de polymérisation d'un polystyrène de bas poids moléculaire ($M < 6.000$) avec une assez bonne approximation à l'aide de la différence entre les deux coefficients de dilatation ($\alpha_m - \alpha_l = \Delta\alpha$),

dé la température de transition T_g , et du coefficient de contraction isotherme $\beta_0 T$ à une température $T < T_g$, en admettant $\varepsilon_a \sim 5$ Kcal/mole.

5) La superposition des isothermes intrinsèques.

Nous avons vu que l'équation générale des isothermes intrinsèques est de la forme (13), ou encore, en tenant compte de (15) :

$$\frac{T_g}{T} v_T = \beta_g \left[\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) \right] \quad (13 c)$$

où $\beta_g = \beta_0 T_g$.

$1/t_0$ et $1/t_m$ s'expriment en fonction des énergies d'activation par les relations (19) et (20).

Il convient d'ajouter à ces relations l'expression de la contraction limite qui s'écrit, d'après (12) et (16)

$$\Delta v_T = \Delta \alpha (T_g - T) = \beta_0 T \log \frac{t_m}{t_0} \quad (16 b)$$

et la relation (18) qui relie les énergies d'activation E_a^0 et E_a^m à $\Delta \alpha$ et à $\beta_0 = \frac{\beta}{T}$.

Notons que la fonction logarithmique du temps figurant dans diverses expressions de v peut s'écrire sous forme d'une intégrale définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) &= \log \frac{t_m}{t_0} - \log \frac{t + t_m}{t + t_0} \equiv \\ &= \int_{t_0}^{t_m} \frac{dt}{t} - \int_{t_0}^{t_m} \frac{d\theta}{\theta + t} \end{aligned}$$

en y introduisant une variable θ qui est une sorte de temps de relaxation variant entre deux limites définies par t_0 et t_m . En tenant compte de (13 b) (15) et (16) on peut exprimer la contraction relative par :

$$\left(\frac{v}{\Delta v} \right)_T = 1 - \frac{\beta_0 T}{2,30 \Delta \alpha (T_g - T)} \int_{t_0}^{t_m} \frac{d\theta}{\theta + t} \quad (25)$$

Ces diverses équations permettent de calculer la contraction isotherme du P.S. à une température $T < T_g$ au bout d'un temps t compté à partir du moment où l'on a « trempé » l'échantillon.

Elles contiennent quatre coefficients spécifiques indépendants $\Delta \alpha$, E_a^0 , β_0 et T_g dont les deux derniers sont fonction de la masse moléculaire du P.S.

Mais les isothermes ainsi représentées ne peuvent être superposées, sur toute leur étendue, par une simple translation le long de l'axe de $\log t$.

On peut néanmoins résoudre formellement cette difficulté par un changement de variable, en se basant sur la remarque que nous avons faite à propos des énergies d'activation. Nous avons vu en effet que chaque valeur p de la contraction relative $v/\Delta v$ peut être caractérisée par une énergie d'activation apparente $E_a^p = E_a^0 + p \Delta E_a$, ($\Delta E_a = E_a^m - E_a^0$), quel que soit T .

Si nous négligeons les parties incurvées des isothermes, en les réduisant à des droites définies, entre t_0 et t_m , par (9), nous avons par définition et d'après (24) :

$$\left(\frac{v}{\Delta v} \right)_T = p = \frac{E_a^p - E_a^0}{E_a^m - E_a^0}$$

En posant $E_a^p = q E_a^0$ nous introduisons une nouvelle variable q qui prend des valeurs comprises entre 1 et $Q = \frac{E_a^m}{E_a^0} = 22,3$.

Nous obtenons :

$$\left(\frac{v}{\Delta v} \right)_T = p = \frac{q - 1}{Q - 1} = \frac{q - 1}{21,3}$$

La contraction relative est ainsi définie par la seule variable q , c'est-à-dire, d'après ce qui a été dit plus haut des énergies d'activation apparentes, par le nombre de segments élémentaires qui coopèrent simultanément au processus de contraction isotherme du volume.

Cette variable q qui s'introduit comme un paramètre mathématique permettant la superposition des isothermes n'est donc pas dépourvue d'une signification physique valable.

On arrive à un résultat semblable, mais à une expression algébrique bien plus compliquée, si l'on tient compte des courbes initiale et finale de l'isotherme. Cette expression se réduit néanmoins à une droite, à l'exception des régions où $q = 1$ ou 22,3.

B) DEUXIÈME EXPRESSION DES ISOTHERMES DE CONTRACTION LE SPECTRE DES TEMPS DE RELAXATION

Nous avons vu que les isothermes intrinsèques peuvent être représentées d'une manière satisfaisante par une formule algébrique simple qui renferme trois paramètres dépendant de la température, soit :

$$v = \Delta v - \frac{\beta}{2,30} \int_{t_0}^{t_m} \frac{d\theta}{\theta + t} \quad (25 b)$$

Cette équation ou d'autres analogues ont été souvent utilisées pour représenter la cinétique de phénomènes très variés [33].

Dans le cas des hauts polymères, l'étude du fluage (déformation à tension constante) et de la relaxation de la tension (à déformation constante) conduit souvent à des relations où la variable principale est une fonction linéaire de $\log t$ [34] [35] [36].

Dans tous les cas de ce genre les résultats des expériences peuvent s'interpréter par une généralisation des conceptions de Maxwell sur la relaxation, en introduisant un « spectre » de temps de relaxation [2].

En adoptant cette méthode « rhéologique » nous avons pu décrire la contraction isotherme du volume, assimilée à une déformation, comme la résultante d'une infinité de processus de relaxation simple (*). Chaque processus élémentaire est caractérisé par son temps de relaxation τ_1 et par l'amplitude de contraction par $\text{cm}^3 \Delta v_1$ dont il est responsable; cette dernière étant uniquement fonction de T et de τ_1 .

Dans ces conditions l'expression de la contraction isotherme $v(t)$ peut s'écrire :

$$v(t) = \Delta v - \frac{\beta}{2,30} \int_{\tau_0}^{\tau_m} \frac{\exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)}{\tau} d\tau \quad (26)$$

où β et Δv sont définis par (6) et (16).

On démontre d'autre part que les limites d'intégration τ_0 et τ_m sont reliées à t_0 et t_m , définis précédemment, par

$$\frac{\tau_0}{t_0} = \frac{\tau_m}{t_m} = \gamma = 1,781 \quad (27)$$

γ étant la constante d'Euler.

L'intégrale de (26) n'est pas une fonction algébrique simple, mais elle se transforme facilement par un changement de variable en une fonction qui est donnée par des Tables [38].

On a ainsi facilement :

$$v(t) = \Delta v - \frac{\beta}{2,30} \left[E_1 \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) - E_1 \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \right] \quad (28)$$

où

$$-E_1(-x) = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(-u)}{u} du : \text{intégrale exponentielle.}$$

On démontre aisément que (28) satisfait aux conditions aux limites, car pour

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad \text{on a} \quad v(0) = 0 \\ \text{et pour } t = \infty & \quad v(\infty) = \Delta v \end{aligned}$$

Pour des temps intermédiaires $t_0 \ll t \ll t_m$ on a sensiblement :

$$v(t) = \frac{\beta}{2,30} \log \frac{\gamma t}{\tau_0} = \beta \log \frac{t}{t_0}$$

ce qui est l'expression de la droite asymptotique des isothermes intrinsèques (9).

Toutefois l'expression (28) n'est pas la transformée rigoureuse de la relation empirique (13) ou (25) mais seulement une première approximation.

La transformation rigoureuse de l'expression (13) a été faite par Grosz [39], mais la formule finale obtenue est extrêmement complexe et ne présente aucun intérêt pratique. La Figure 18 montre en effet que les différences entre ces deux expressions de la contraction sont minimales, et à peine supérieures aux erreurs expérimentales. Cette Figure reproduit l'isotherme intrinsèque à 87,5 °C (P.S. A) calculée à l'aide des constantes caractéristiques expérimentales

$$(t_0) = 0,005 \text{ h (**)}; t_m = 20 \text{ h}; \beta = 8,0 \cdot 10^{-4}$$

Si la formule empirique semble mieux représenter la partie finale de l'isotherme, cela est dû au fait que l'expression (26)

(*) Rappelons que Spencer [37] décrit les expériences de Boyer et Spencer [17] à l'aide d'un processus unique de relaxation.

(**) Calculé à partir de (19).

suppose une distribution uniforme (en fonction de log) des temps de relaxation, $\chi(\text{Log } \tau) = \text{Cte}$, (représentée en haut de la Figure 18), avec des limites bien définies. Il est plus probable que la distribution réelle se termine par une « queue » (représentée en pointillé sur la Figure 18), que l'on peut calculer, en première approximation, à partir de la pente $\frac{d v(t)}{d \text{Log } t}$ de l'isotherme [2].

On doit de même admettre une fonction de distribution progressive dans la région de τ_0 . Andrews et Tobolsky [40] font des observations analogues à propos du spectre des temps de relaxation du polyisobuthylène.

La nouvelle expression des isothermes contient également trois paramètres caractéristiques : β , τ_0 et τ_m dont les deux derniers ne diffèrent de t_0 et t_m que d'un facteur constant γ . Aussi la discussion concernant la variation de β , t_0 et t_m avec la température s'applique-t-elle à ces nouveaux paramètres.

Le grand avantage de l'expression (28) est qu'elle définit des temps de relaxation dans le sens classique de ce terme.

Aussi pouvons-nous décrire nos expériences dans cette terminologie de la manière suivante. Nos observations sont limitées dans le temps d'une part, par le temps t_0 (0,02 h) nécessaire à l'équilibre thermique, et d'autre part par une limite arbitraire de l'ordre de 1.000 heures. Nous avons observé le « fluage du volume » (en fait le retour vers un état d'équilibre) dans ces limites de temps.

A haute température τ_m est plus petit que t_0 , le volume semble donc en équilibre une fois l'équilibre de température atteint.

En abaissant la température, τ_m augmente et lorsque $\tau_m \sim t_0$ le phénomène de fluage entre dans le « champ » de l'observation. L'on est alors dans la région de T_g .

Dans l'intervalle de température où $t_0 < \tau_m < 1000$ h, on observera la phase finale du retour à l'équilibre (Figure 10) mais aussitôt que $\tau_m > 1000$ h on n'en pourra voir qu'une partie limitée. Aux basses températures, la limite inférieure du spectre entre également dans le champ lorsque $\tau_0 > t_0$.

C. LA DILATATION ISOTHERME

Nous avons discuté jusqu'ici le phénomène de contraction isotherme observé après la trempe de l'échantillon d'une température $T_0 > T_g$ à la température $T_1 < T_g$. Mais nous avons vu que certains traitements thermiques (réchauffement partiel) donnent lieu à une **dilatation isotherme qui se superpose à la contraction**.

Il est possible d'ailleurs d'observer la dilatation isotherme sans contraction aucune, dans deux cas simples :

a) Lorsqu'on porte l'échantillon à une température $T_2 > T_1$, après avoir atteint l'équilibre du volume à la température T_1 . Le volume tend alors vers sa valeur d'équilibre à T_2 sans jamais la dépasser. (En principe il n'y a aucune limite supérieure pour T_2 , mais si $T_2 > T_g$, la dilatation isotherme est trop rapide pour qu'elle puisse être distinguée de la dilatation thermique « instantanée »).

b) à toute température $T_3 \geq T_1 > T_2$ si avant d'abaisser la température à T_2 on a au préalable obtenu l'équilibre de volume à T_1 . Là aussi, le volume ne dépassera jamais le volume d'équilibre correspondant à T_3 . Ce cas a été décrit à propos des isothermes de la Figure 16.

En règle générale, si l'équilibre de volume est atteint une fois à une température T quelconque, l'évolution isotherme du volume sera une dilatation sans contraction à toutes températures T' supérieures ou égales à T quelle que soit par ailleurs l'histoire thermique de l'échantillon à des températures inférieures à T' .

La Figure 19 montre un exemple typique du cas (a). Elle représente les isothermes de contraction et de dilatation d'un échantillon (F) à 60° C qui a subi les traitements thermiques suivants :

- (C₁) isotherme intrinsèque (après « trempe directe »)
 $T_0 = 90^\circ$; refr. à 60° C.
- (C₂) isotherme intrinsèque (après « trempe indirecte »)
 $T_0 = 90^\circ$ C; refr. 25° C (1 min); réch. 60° C.
- (D) isotherme de dilatation
 $T_0 = 90^\circ$ C; réfr. 25° (1 min); réch. 50° (900 h) (quasi équilibre); réch. à 60° C.

La position relative des courbes (C₁) et (C₂) de la Figure 19 nécessite une explication. Nous avons vu en effet, que pour des P.S. de masse moléculaire élevée toutes les isothermes de réchauffement partiel rejoignent l'isotherme intrinsèque, en particulier les traitements thermiques décrits à propos de (C₁) et (C₂) conduisent à des isothermes qui ne faisaient apparaître que des faibles différences de volume ($\frac{\Delta V}{V} \sim (1-3) 10^{-4}$; voir Figure 20)

qui disparaissaient rapidement. Aussi avons-nous pu définir une isotherme intrinsèque unique à chaque température.

Il n'en est pas de même dans le cas du polymère de bas P.M. (F) où nous avons une différence de volume bien plus grande

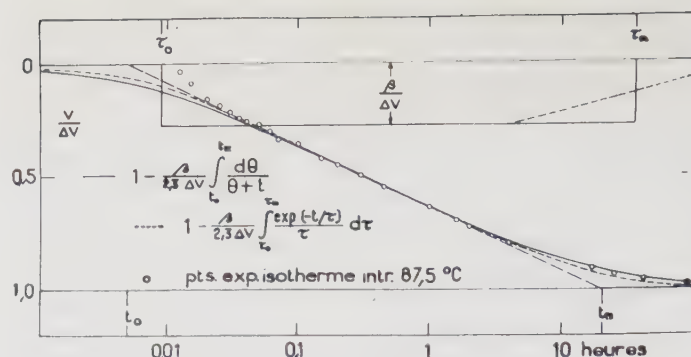


Fig. 18. — Comparaison des expressions (25) et (28) avec l'expérience.

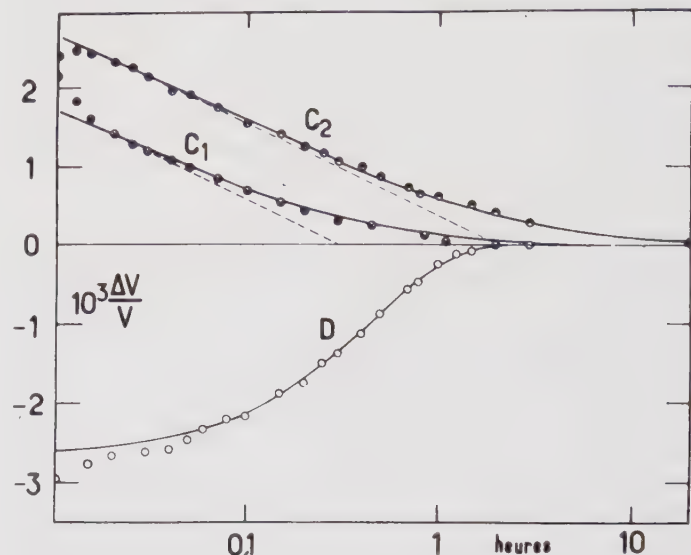


Fig. 19. — Isothermes de dilatation et de contraction du P.S. (F) à 60° C.

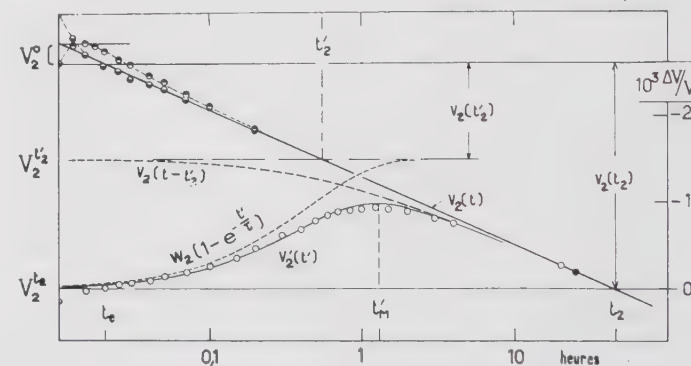


Fig. 20. — Isotherme de réchauffement partiel : $T_1 = 60^\circ$ C; $t_1 = 95$ h; $T_2 = 80^\circ$ C. La courbe $v_2(t)$ représente l'isotherme calculée d'après l'expression (33 b).

($\frac{\Delta V}{V} \sim 10^{-3}$) qui ne disparaît que lorsque l'équilibre de volume est atteint. En examinant notre échantillon nous avons pu remarquer que, lors du traitement (C₂), apparaissait un réseau de fissures au moment où l'on trempait l'échantillon fondue de 90° (*) à 25° C. Ces fissures étaient suffisamment fines (on pouvait voir aux interfaces les couleurs des lames minces) pour que le mercure ne puisse pas y pénétrer. Elles persistaient même lorsqu'on a porté le dilatomètre à 60° C et ne disparaissaient complètement qu'une fois l'équilibre de volume atteint. Par contre lors du traitement (C₁) aucune fissuration n'était décelable.

La différence de volume initiale entre (C₁) et (C₂) représente ainsi le volume des fissures. Il est intéressant de constater que la disparition de cet excès de volume dû à un phénomène macroscopique a la même allure que le phénomène de contraction isotherme. De plus, la reproductibilité de (C₂) est excellente, bien que la configuration du réseau de fissures change d'une expérience à l'autre.

On peut faire les mêmes remarques à propos de l'isotherme (D), obtenue par une trempe analogue à (C₂). Dans cette expé-

(*) Les autres P.S. ne « fondaient » que vers 160°-180° C.

rience les fissures restent apparentes même au bout de 900 heures à 50° C et ne disparaissent qu'à 60° C lorsque l'équilibre de volume est atteint.

C'est donc (C_2) qu'il convient de comparer à (D).

Nous avons représenté (C_1) et (C_2) de la Figure 19 par des expressions de type (13) avec les constantes suivantes :

$$(C_1) \begin{cases} \beta = 1,13 \cdot 10^{-3} \\ t_0 \leq 0,01 \text{ h} \\ t_m = 0,3 \text{ h} \end{cases} \quad (C_2) \begin{cases} \beta = 1,18 \cdot 10^{-3} \\ t_0 \leq 0,01 \text{ h} \\ t_m = 2,0 \text{ h} \end{cases}$$

On voit sur la Figure que l'accord entre ces expressions et les points expérimentaux est satisfaisant.

Par contre (D) est de la forme d'une fonction exponentielle simple. Si l'on choisit comme origine le volume initial observé à 0,02 h après le réchauffement, on a :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_T^i - V_T^o}{V_T^o} \equiv w = w_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \right] \quad (29)$$

Si l'origine des volumes est le volume d'équilibre — c'est le cas de la Figure 19 — cette formule devient :

$$w' = w - w_0 = -w_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (29 \text{ b})$$

La courbe (D) de la Figure 19 a été calculée à l'aide de cette expression avec des constantes :

$$w_0 = 2,7 \cdot 10^{-3}; \quad \tau_d = 0,45 \text{ h.}$$

On voit qu'elle représente fidèlement les points expérimentaux.

Dans l'isotherme de dilatation intervient donc un seul temps de relaxation τ_d (de l'ordre de grandeur de t_m).

Les courbes de la Figure 16 montrent que dans le cas du traitement (b) les isothermes de dilatation peuvent également être exprimées par des expressions telles que (29 b) ou w_0 est défini par la contraction isotherme à T_2 pendant le temps t_2 [$\sim v_2(t_2)$], mais les valeurs de τ_1 dépendent du temps de séjour t_2 à T_2 (Tableau V).

Ainsi l'isotherme de dilatation pure ne fait intervenir qu'une distribution de temps de relaxation limitée qui peut être remplacée avec une approximation satisfaisante par un temps de relaxation unique τ_1 .

Il semble qu'à une température donnée les temps de relaxation τ_1 des isothermes de dilatation pure du cas (b) sont toujours inférieurs ou égaux à la valeur τ_d relative aux isothermes de dilatation obtenues dans le cas (a). Comme ce dernier est de l'ordre de grandeur du temps t_m de l'isotherme intrinsèque à la même température, τ_d varie avec $1/T$ comme t_m : l'énergie d'activation apparente du processus de dilatation pure entre deux états d'équilibre est de l'ordre de E_a^m .

Il n'en est pas de même pour les isothermes du cas (b), où les énergies d'activation apparentes associées aux τ_1 sont en général inférieures à E_a^m . Mais il semble logique que les valeurs de $(\tau_1)_T$ soient limitées, pour des temps faibles, par un temps de même ordre de grandeur que $(t_0)_T$. Comme on a $R \frac{d \log t_0}{d(1/T)} = -E_a^o$, l'énergie d'activation apparente du processus de dilatation pure entre un état quelconque et un état d'équilibre a une valeur intermédiaire entre E_a^o et E_a^m . Nous développerons cette proposition dans le paragraphe suivant.

D. L'INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMIQUE

Nos expériences mettent en évidence deux phénomènes irréversibles distincts.

I) **La contraction isotherme** à la température T_1 après la trempe correspond à l'évolution de la configuration moléculaire mutuelle à partir d'un état d'équilibre métastable à haute température (T_2) et figé lors de la trempe, vers la configuration d'équilibre à T_1 . Ce phénomène reflète le **comblement des trous** dont le volume est **en excès** par rapport au volume d'équilibre, qui comprend le volume propre des molécules (covolume) et le volume libre compatible avec l'agitation thermique à T_1 . Ce processus fait intervenir une distribution de temps de relaxation (entre τ_0 et τ_m) et d'énergies d'activation variant entre deux limites indépendantes de T , E_a^o et E_a^m .

II) **La dilatation isotherme pure** après réchauffement à T_2 correspond à l'évolution de la configuration à partir d'un état d'équilibre métastable à basse température (T_1) (*) et figé lors du réchauffement, vers la configuration d'équilibre à $T_2 > T_1$. Ce phénomène reflète la **formation du volume libre** compatible avec l'agitation thermique à T_2 ; processus qui ne fait intervenir qu'un seul temps de relaxation ($\tau_d \sim \tau_m$) et une énergie d'activation de l'ordre de E_a^m .

(*) Nous envisageons ici seulement le cas (a) du paragraphe précédent; la description du cas (b), plus complexe, est faite plus loin.

Nous sommes amené ainsi à distinguer trois sortes de volumes (par gramme) :

1) **covolume**, v_1 , volume propre des molécules, sensiblement indépendant de la température : $dv_1/dT = 0$;

2) **volume libre**, v_2 , engendré par l'agitation thermique des chaînes, mesuré par la différence du volume d'équilibre et du covolume. Il varie avec T selon $\frac{dv_2}{dT} = \frac{d(v_1 + v_2)}{dT} = [\alpha]$;

3) **trous récupérables**, v_3 , excès du volume actuel par rapport au volume d'équilibre, $v_1 + v_2$, excès variable avec t et T . Sa valeur est maxima après la trempe $v_3^{\max} = [\Delta\alpha] (T_2 - T)$, et diminue en fonction du temps selon (13) ou (28). Son coefficient de température lors d'un changement rapide de T est ainsi $\left(\frac{\delta v_3}{\delta T}\right)_t = -[\Delta\alpha]$.

À l'aide de cette image on peut — au moins qualitativement — prévoir l'évolution du volume lors des traitements thermiques plus complexes, où l'état initial de la configuration n'est pas un état d'équilibre, évolution que nous avons décrite à propos des Figures 13, 14, 15 et 16.

Divisons l'échantillon (de 1 g) en N volumes élémentaires égaux que nous appellerons des « cages », dont chacun comprend une dizaine d'unités monomères (u.m.) au plus. Nous ne précisons pas davantage ce nombre, ni la forme particulière des cages. On doit d'ailleurs admettre que le nombre des u.m. variera d'une cage à l'autre car nous avons affaire à une structure moléculaire désordonnée de type liquide. N étant fixé une fois pour toute, il est évident que le volume d'une cage sera proportionnel à chaque instant et à chaque température au volume de l'échantillon. Nous admettrons que nous pouvons distinguer dans chaque cage les trois sortes de volume : v_1 , v_2 et v_3 définis ci-dessus. De plus nous supposons que les deux phénomènes fondamentaux décrits dans I et II peuvent avoir lieu à l'échelle des cages.

Après la trempe à T_1 , nous avons donc dans chacune des cages le covolume d'un certain nombre d'u.m., un certain volume libre et des trous, dont seules les valeurs moyennes sont définies. La configuration de chaque cage étant différente, il est évident que les trous se combleront aussi d'une manière inégale dans chacune de celles-ci. À un moment donné $t_1 < t_m$ nous aurons ainsi des cages qui ne contiendront plus de trous, d'autres qui en contiendront autant qu'initialement. Nous n'envisageons ici que ces deux cas limites; il est évident que des cas intermédiaires peuvent se ramener à une telle idéalisation par une distribution adéquate des cages.

Si, à cet instant, on fait varier la température de T_1 à T_2 deux cas peuvent se présenter :

a) Si $T_2 < T_1$: refroidissement par étape (Figure 15), les cages se contractent instantanément selon α_1 et il se forme des nouveaux trous dont le volume total sera $[\Delta\alpha] (T_2 - T_1)$ par gramme. Ces trous se répartissent inégalement, mais dans chacune des cages on aura au moins autant de trous qu'auparavant à T_1 . **Le phénomène observé à T_2 sera donc qualitativement identique au phénomène observé après la trempe.**

b) Par contre si $T_2 > T_1$ — réchauffement partiel, (Figures 13, 14) — les trous existant à T_1 changent de qualité et se transforment partiellement ou totalement en volume libre compatible avec la nouvelle énergie thermique. Si cette transformation est partielle, les trous restants se combleront à cette nouvelle température, suivant leur processus propre décrit dans I, et contribueront à la contraction isotherme. Si cette transformation est totale, le volume de ces cages ne contiendra que le nombre d'u.m. compatibles avec l'agitation thermique à T_2 et sera en équilibre. Mais nous aurons aussi des cages qui ne contiendront plus suffisamment de volume libre, précisément celles dont le volume des trous à T_1 au temps t_1 , était inférieur ou égal à $\frac{[\Delta\alpha]}{N} (T_2 - T_1)$. Ces cages

contiennent donc plus d'u.m. que le nombre compatible avec l'énergie thermique à T_2 , la migration de cet excès peut être décrite selon le processus II et elle contribuera à la dilatation isotherme.

Pour interpréter l'expérience, nous devons introduire une nouvelle hypothèse que nous avons d'ailleurs admise implicitement tout le long de cette discussion. Nous avons dit, en effet, que la contraction et la dilatation isothermes sont respectivement les **répercussions macroscopiques directes** (observées à la surface des échantillons) des **processus moléculaires** de comblement des trous et de formation de volume libre. Mais nous n'avons pas précisé explicitement le lien entre ces processus microscopiques et leurs manifestations macroscopiques, c'est-à-dire la nature de la **propagation** de ces « microséismes » dans la masse de l'échantillon.

Pour que notre explication moléculaire basée sur l'observation macroscopique soit valable, on doit admettre que le phénomène observé reflète **fidèlement et sans retard appréciable** la somme

des processus microscopiques accomplis (*). Il en résulte que leur répartition spatiale momentanée n'aura qu'une influence négligeable sur les effets macroscopiques.

Dans ce cas de réchauffement partiel nous devons donc admettre que les deux types de processus moléculaires — décrits dans I et II — engendrent des effets macroscopiques indépendants qui se superposent. Autrement dit nous devons exclure (ou réduire au minimum) la possibilité de compensation entre « cages » trop et insuffisamment remplies. En effet, dans ce cas, le volume total devrait rester constant une fois l'équilibre thermique atteint à T_2 , tout au moins pendant la durée de cette compensation, or ceci n'est pas le cas.

Nous pouvons aussi connaître la proportion des cages en équilibre à T_1 au bout de t_1 si nous admettons qu'il n'y a que deux possibilités : cages en équilibre de configuration et cages figées lors de la trempe. Il est évident que dans ces conditions la fraction des cages en équilibre sera égale à la contraction relative à T_1 au bout de t_1 , soit : $p = \frac{V_1(t_1)}{\Delta V_1}$, le défaut total de volume de ces cages à T_2 sera ainsi $p [\Delta \alpha] (T_2 - T_1)$, ce qui mesure l'amplitude de la dilatation à T_2 . Le volume initial des trous restants à T_2 est alors : $(1 - p) [\Delta \alpha] (T_2 - T_1)$.

A l'aide de ces observations générales nous allons essayer de décrire quantitativement nos isothermes obtenues à une température T_2 après un séjour à T_1 pendant un temps t_1 . Ce temps est mesuré à partir de la trempe directe de l'échantillon d'une température $T_0 > T_2$ à T_1 .

Résumons nos observations précédentes et précisons les écritures.

1° Après la trempe de T_0 à une température T , la contraction isotherme du volume peut être représentée, en première approximation, par (13) : (**)

$$\frac{V_T^0 - V_T^t}{V_T^0} \equiv v_T(t) = \beta_0 T \left[\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) \right] \quad (13 b)$$

que nous avons appelé isotherme intrinsèque à T (en °K).

2° Au bout de temps t_1 à T_1 la contraction isotherme sera, si $t_0 < t_1 < t_m$:

$$-\frac{\Delta V_1^t}{V_T^0} \equiv v_1(t_1) = \beta_0 T_1 \log \left[\frac{t_1}{(t_0)_1} + 1 \right] \approx \beta_0 T_1 \log \frac{t_1}{(t_0)_1} \quad (11 b)$$

3° La contraction isotherme se conserve après un changement rapide de la température, quel que soit d'ailleurs le signe de $(T_2 - T_1)$.

Soit V_2^0 le volume initial de l'échantillon après la trempe directe de T_0 à T_2 . Ainsi, après le changement de température qui suit son séjour (t_1) à T_1 , son volume initial à T_2 sera :

$$V_2^0 - (V_1^0 - V_1^t) = V_2^0 - V_1^0 v_1(t_1) = \alpha_1 (T_2 - T_1) V_1^0 + V_1^t \quad (30)$$

4° Lorsqu'on attend assez longtemps à T_2 la nouvelle isotherme tend vers l'isotherme intrinsèque (13 b) à T_2 .

a) si $T_2 < T_1$ le volume diminue constamment à T_2 ; par contre, b) si $T_2 > T_1$, cette tendance se manifeste d'abord par une phase de dilatation; d'amplitude variable avec $(T_2 - T_1)$ et t_1 , contrôlée par un temps de relaxation unique τ , à laquelle se superpose une phase de contraction de même expression que (13 b).

5° La superposition des isothermes intrinsèques n'est pas possible à l'aide d'une simple translation le long de l'axe des log t , et d'une réduction des ordonnées. Par contre, si l'on représente la contraction relative $\frac{v}{\Delta v} = p$ en fonction de l'énergie

d'activation apparente E_a^p associée à chaque valeur de p (24), on obtient une courbe unique quelle que soit la température.

6° Transformations de l'expression des isothermes intrinsèques. Après trempe de T_0 à T_1 et séjour à T_1 pendant un temps $t_1 < t_m$ la contraction isotherme a pour valeur, d'après (11) :

$$v_1(t_1) = \beta_0 T_1 \log \left(\frac{t_1}{t_0} + 1 \right) \quad (11 b) ***$$

Si l'on prend le temps t_1 et le volume correspondant V_1^t comme origine, la contraction ultérieure ($t > t_1$), sera évidemment

(*) Nous examinerons plus loin (Ch. III § E) une autre hypothèse.

(**) Nous nous servirons dans ce paragraphe de cette expression, de préférence à (28), à cause de sa simplicité.

(***) Dans ce paragraphe nous avons négligé le terme logarithmique contenant t_m uniquement pour simplifier l'écriture. Mais les conclusions sont valables pour l'expression complète, sauf pour les temps $t \geq t_m$. Ce terme représente, rappelons-le, la contraction fictive au-delà du temps t_m . Nous admettrons que celle-ci ne dépend que de la température de l'expérience.

$$v_1'(t') = \frac{V_1^t - V_1^{t'}}{V_1^t} \approx \beta_0 T_1 \left[\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \log \left(\frac{t_1}{t_0} + 1 \right) \right]$$

que l'on peut écrire avec une bonne approximation si $t_1 > t_0$ ($t_0 \sim$ quelques minutes)

$$v_1'(t') = \beta_0 T_1 \log \frac{t}{t_1}$$

mais $t' = t - t_1$, on a donc

$$v_1'(t') = \beta_0 T_1 \log \left(\frac{t'}{t_1} + 1 \right); t' \geq 0 \quad (11 c)$$

En d'autres termes, la nouvelle isotherme en t' (comptée à partir de t_1) aura une expression identique à l'isotherme intrinsèque à une constante près; et elle tendra vers celle-ci lorsque t_1 devient négligeable devant t' .

La proposition que nous venons d'établir a une importance particulière pour la discussion des expériences faites à deux températures successives (après la trempe). En effet, chaque fois que nous avons porté un dilatomètre d'une température à une autre, nous avons changé l'origine de temps, en le comptant à partir de l'instant du changement de température.

a) Les isothermes de refroidissement par étape ($T_2 < T_1$).

À l'instant $t' = t - t_1 = t_0$ le volume de l'échantillon à T_2 est d'après (30) : $V_2^0 - V_1^0 v_1(t_1)$. Si l'échantillon avait été refroidi directement de T_0 à T_2 , il aurait atteint ce volume au bout d'un temps t_2 , défini par la relation

$$V_2^0 - V_1^0 v_1(t_1) = V_2^0 [1 - v_2(t_2)] \quad (31)$$

ou encore d'après (9) et (15), par :

$$V_1^0 T_1 \log \frac{t_1}{(t_0)_1} = V_2^0 T_2 \log \frac{t_2}{(t_0)_2} \quad (31 b)$$

Ces relations définissent t_2 en fonction de t_1 , T_1 et T_2 ; les valeurs de t_0 étant connues (19).

Si l'on admet que la contraction à T_2 pour $t' \geq 0$ est identique à celle qu'on aurait observée lors du refroidissement direct de T_0 à T_2 au-delà de l'instant t_2 , (ce qui revient à admettre que l'évolution isotherme du volume à T_2 est définie uniquement par le volume initial) : cette contraction aura pour expression (11 c); soit

$$v_2'(t') = \beta_0 T_2 \log \left(\frac{t'}{t_2} + 1 \right) \quad (32)$$

Les isothermes de la Figure 15 satisfont à cette relation en première approximation. En fait, la contraction à T_2 est plus rapide que celle que prévoit (32), tout au moins dans sa phase initiale.

Néanmoins l'approximation de l'expression (32) est comparable à celle que l'on fait en représentant nos isothermes intrinsèques de 3° et de 25° C, dont la courbure initiale est nettement perceptible (Figure 8), par une expression de type (11).

Avec cette réserve, on peut résoudre facilement le problème du « recuit » du P.S. Mais il convient de poser ce problème en termes précis : « À quelle température et pendant combien de temps faut-il recuire un échantillon, après le moulage, pour que la variation relative de son volume à basse température (à 20° C par exemple) soit, au bout de X heures, inférieures à x » ? Une fois X et x fixés, le problème reste encore indéterminé, car il est évident que l'on peut arriver à un résultat satisfaisant en choisissant arbitrairement l'un des deux paramètres du recuit : la température T_R ou le temps t_R . Le choix d'une de ces variables détermine l'autre d'une manière univoque grâce à (31).

Le calcul de T_R et de t_R peut se faire de la manière suivante : d'après l'énoncé du problème on doit avoir

$$x \geq v_2'(t') = \beta_0 T_2 \log \left(\frac{t'}{t_2} + 1 \right) \quad (32 b)$$

où T_2 est la température, t' le temps d'utilisation, ce dernier devant être au plus égal à X.

L'inégalité (32 b) définit ainsi t_2 , toutes les autres grandeurs étant connues. La température et le temps de recuit se calculent alors à partir de (31) en fixant convenablement l'un d'eux.

b) Les isothermes de réchauffement partiel ($T_2 > T_1$).

La méthode de calcul décrite ci-dessus ne peut s'appliquer aux isothermes de réchauffement partiel (Figures 13 et 14). En effet, le volume initial à T_2 : $V_2^0 - V_1^0 v_1(t_1)$ (au temps $t' = t_0$) ne suffit pas pour déterminer son évolution ultérieure, comme nous l'avons admis ci-dessus. Cette évolution du volume se compose ici d'une dilatation et d'une contraction isothermes simultanées.

Nous avons vu que la dilatation isotherme, (Chapite III § C) lorsqu'elle est observée sans composante de contraction, peut être représentée avec une bonne approximation par une fonction exponentielle simple (29) qui ne fait intervenir qu'un seul temps de relaxation. Aussi exprimerons-nous les isothermes de réchauf-

fement partiel par la somme de deux termes; l'une étant de type « logarithmique » analogue aux expressions des isothermes intrinsèques, l'autre une exponentielle simple : soit (*)

$$v_2'(t') = \beta_0 T_2 \log \left(\frac{t'}{t_2} + 1 \right) - w_2 (1 - e^{-t'/\tau}) \quad (33)$$

en négligeant le terme : $\log \left(\frac{t'}{t_m} + 1 \right)$; c'est-à-dire en nous limitant, comme plus haut, à des temps $t' < (t_m)_2$.

L'expression (33) contient trois paramètres t_2' , w_2 et τ qui ne dépendent que de l'histoire thermique antérieure, c'est-à-dire de T_1 et de t_1 .

Le facteur $\beta_0 T_2$ du terme logarithmique dans (33) exprime le parallélisme de ces isothermes avec l'isotherme intrinsèque à T_2 pour $t' \rightarrow \tau$.

Les paramètres inconnus de (33) peuvent se calculer à partir de l'hypothèse émise précédemment à propos du changement de volume des « cages » élémentaires. On a ainsi pour l'amplitude w_2 de la dilatation (par cm^3)

$$w_2 = p \Delta \alpha (T_2 - T_1) \quad (34)$$

où p est la « contraction relative » à T_1 au bout du temps t_1 . On démontre que dans ces conditions on doit avoir aussi

$$p = \frac{v_1'(t_1)}{\Delta v_1} = \frac{v_2'(t_2')}{\Delta v_2} \quad (35)$$

ce qui relie t_2' à t_1 . En développant on a en effet :

$$\log \frac{t_1}{(t_0)_1} - \log \frac{t_2'}{(t_0)_2} = p \frac{\Delta \alpha T_2 T_2 - T_1}{\beta_0 T_1 T_2} \quad (36)$$

et tenant compte de (19) et de (24) on peut écrire aussi :

$$\log \frac{t_1}{t_2} = - \frac{E_a^p}{2,30 R} \int_{T_1}^{T_2} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (37)$$

Autrement dit t_2' est lié à t_1 par l'énergie d'activation E_a^p associée au processus de contraction, au temps t_1 à la température T_1 .

Nous admettrons qu'il en est de même de τ .

En effet, nous avons admis plus haut que la variation de l'énergie d'activation apparente E_a^p , est due non pas à la variation de la barrière énergétique élémentaire qui emprisonne un segment unitaire, mais à la variation de la longueur des segments qui participent à un processus moléculaire donné. Nous avons été ainsi conduit à admettre que, pour une valeur particulière de la contraction relative p , la longueur moyenne des segments qui contribuent à la contraction est indépendante de la température, puisque ces contractions correspondent à une valeur déterminée de E_a^p .

Notre hypothèse de départ est donc équivalente à la proposition suivante : « Si l'on interrompt à un moment t_1 l'évolution isotherme du volume à T_1 par un changement brusque de température, l'évolution ultérieure à $T_2 > T_1$ débutera par des mouvements moléculaires qui intéressent le même nombre de segments unitaires que le mouvement qui, à T_1 , déterminait le processus de réarrangement au temps t_1 ». Ce qui est une extension de l'hypothèse plus générale : « pendant le changement rapide de la température, la configuration mutuelle des molécules reste figée ».

Si l'on adopte cette proposition indépendamment du sens de l'évolution ultérieure (contraction ou dilatation) on est amené à admettre, dans le cas précis qui nous occupe ici, que non seulement t_2' mais aussi τ sont déterminés par l'énergie d'activation E_a^p .

On doit avoir ainsi $\rho t_2' = \tau$, ρ étant un facteur de correction, indépendant de T et de t_2' , de l'ordre de l'unité qui s'introduit uniquement par suite de la définition différente des temps t_2' et τ . Il est de même nature que la constante d'Euler que nous avons dû introduire dans l'expression (27).

L'expérience ne vérifie cette relation qu'avec une approximation grossière. On trouve, en effet, que ρ oscille d'une isotherme à l'autre dans les limites de 0,5 à 1 (**).

Toutefois cette variation n'étant pas systématique nous l'avons attribuée en grande partie aux erreurs qu'impliquent les déterminations des diverses grandeurs entrant dans les expressions ci-dessus. Ces erreurs proviennent surtout de la mauvaise définition des volumes V_T^0 (voir Figure 20), ce qui entraîne une précision très médiocre sur les $\log t$. Les divers temps qui entrent dans ces expressions ne peuvent être connus à mieux que $\pm 10\%$ près.

(*) Nous prenons encore la contraction positive et la dilatation négative.

(**) Si ρ était égal à $1/\gamma$ on devrait trouver 0,56.

De plus, la relation (37) donne bien l'ordre de grandeur des τ des isothermes de dilatation de la Figure 16, si l'on substitue la valeur correspondante de t_2' , soit

$$\log \rho \frac{t_1}{\tau} = - \frac{E_a^p}{2,30 R} \int_{T_1}^{T_2} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (37b)$$

La Figure 20 illustre l'accord entre l'expression (33) et l'expérience dans le cas particulier suivant :

$$T_1 = 60^\circ \text{C}; t_1 = 95 \text{ h}; T_2 = 80^\circ \text{C}.$$

On peut déduire de ces données à l'aide de (34) et de (36) :

$$t_2' = 0,55 \text{ h et } w_2 = 15,0 \cdot 10^{-4}$$

τ étant déterminé à partir de t_M' (soit 0,45 h), $\beta_0 T_2$ étant $8,1 \cdot 10^{-4}$ (Tableau VII). On a ainsi (33) :

$$10^4 v_2'(t') = 8,1 \log \left(\frac{t'}{0,55} + 1 \right) - 15,0 \left[1 - \exp \left(- \frac{t'}{0,45} \right) \right] \quad (33b)$$

le temps t' étant exprimé en heures. Cette fonction est représentée sur la Figure 20 en traits pleins. On voit que l'accord entre (33b) et les points expérimentaux (cercles vides) est excellent (*).

C'est pourquoi nous pensons que notre description est une première approximation satisfaisante.

E. DIFFUSION DES TROUS

1° Nous avons examiné jusqu'ici l'hypothèse selon laquelle l'évolution isotherme du volume est entièrement contrôlée par les processus moléculaires qu'elle reflète. Ce qui nous a permis de décrire le réarrangement moléculaire à l'aide d'une distribution de temps de relaxation et d'énergies d'activation.

2° Mais à l'opposé, on peut admettre aussi que le phénomène macroscopique observé n'est que le **reflet indirect** du réarrangement, et qu'il est **contrôlé par la cinétique de propagation des processus microscopiques**. Dans ce cas il s'agit d'une sorte de diffusion de trous en excès (contraction) ou en défaut (dilatation) comme l'ont déjà suggéré Alfrey, Goldfinger et Mark [16].

Nous avons montré que, dans le premier cas, la répartition spatiale des trous n'a qu'une influence négligeable sur le phénomène macroscopique, mais l'on conçoit que dans le second cas cette répartition a une influence prépondérante. Le problème se complique donc d'une nouvelle dimension. De plus, nous ne connaissons même pas la distribution initiale des trous après la trempe, mais nous avons toute raison de croire qu'elle n'est pas uniforme dans toute la masse de l'échantillon.

Imaginons, en effet, que nous venons de tremper brusquement un échantillon sphérique de rayon R . Dès que les régions superficielles se sont refroidies, elles tendent à comprimer la partie centrale encore « liquide ». Comme la compressibilité de ces matériaux est petite, la région centrale maintient la croûte dans un état dilaté. Une fois l'équilibre de température atteint, la répartition des trous sera donc une fonction de la distance r comptée à partir du centre de la sphère.

Les diverses couches concentriques sont nécessairement soumises à des tensions. Lors de la contraction ces tensions se relaxent, la répartition des trous tend à devenir homogène en même temps qu'ils se combent.

Si l'on admet que la vitesse de diffusion est proportionnelle au gradient de la concentration des trous, le problème posé se ramène à celui de Fick : si $\bar{v}$ est la concentration des trous (par cm^3), on peut écrire :

$$\frac{\delta \bar{v}}{\delta t} = D \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta \bar{v}}{\delta r} \right) \quad (F)$$

où D est le coefficient de diffusion, supposé constant (**).

L'intégration de cette équation différentielle exige la connaissance de la répartition initiale des trous : $\bar{v}(r, 0)$, inconnue dans notre cas.

Mais on peut inverser le problème en supposant que les expressions de la contraction isotherme, $v(t)$, donnée par (25) ou (38), sont des solutions particulières de l'équation de Fick (F) et chercher les conditions initiales correspondantes.

On doit avoir ainsi pour la contraction isotherme :

$$v(t) \equiv \Delta v = \frac{3}{R^3} \int_0^t dt \int_0^R \frac{\delta \bar{v}}{\delta t} r^2 dr$$

(*) On a porté aussi sur cette figure les points expérimentaux des isothermes intrinsèques à 80°C relatives aux deux sortes de trempe (directe et indirecte) pour illustrer la mauvaise définition de V_T^0 .

(**) On peut aussi écrire plus généralement en introduisant un coefficient D variable avec la concentration [42] :

$$\frac{\delta \bar{v}}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta \bar{v}}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left(D \frac{\delta \bar{v}}{\delta y} \right) + \frac{\delta}{\delta z} \left(D \frac{\delta \bar{v}}{\delta z} \right)$$

$$= \Delta v - \frac{3D}{R^3} \int_0^t dt \int_0^R \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta v}{\delta r} \right) dr$$

Si une fonction continue $\bar{v}(r,0)$ satisfait cette identité, il serait possible d'interpréter nos expériences à partir de la seconde hypothèse.

Cette description pourrait éclairer dans une certaine mesure la dissymétrie des phénomènes de contraction et de dilatation isothermes, le premier étant une fonction de $\log t$, le second, une fonction de $\exp(-kt)$. En effet, dans le cas de la dilatation

pure, (Ch. III § C. a) la répartition initiale est une répartition d'équilibre, donc uniforme : $\bar{v}(r,0) = \text{Cte}$, et les intégrales de Stefan [41] sont applicables. Or, ces intégrales s'expriment par des séries très convergentes de termes exponentiels qui peuvent se réduire au premier terme au bout d'un certain temps.

Il est probable que cette diffusion des trous et leur comblement tel que nous l'avons considéré dans ce chapitre doivent intervenir simultanément dans l'explication complète des phénomènes observés.

C'est à de nouvelles expériences plus raffinées qu'il revient de trancher ce problème.

Chapitre IV

COMPORTEMENT DU POLYSTYROLÈNE PLASTIFIÉ AU BENZÈNE

L'étude de la contraction isotherme du P.S. au dessous de T_g nous a conduit à admettre l'existence d'espaces non occupés, de « trous » dans la masse de l'échantillon. Grâce à l'agitation thermique, ces trous sont occupés au fur et à mesure que le volume s'approche de sa valeur d'équilibre, caractérisée par une configuration moléculaire d'entropie maxima.

Il semble donc naturel que les solvants de bas P.M., plus mobiles dans le réseau des macromolécules que les segments de celles-ci, occupent de préférence les espaces libres, et abaissent en même temps la « viscosité locale ». L'occupation des trous doit donc se manifester par une contraction du mélange (tout au moins jusqu'à la limite des trous existants), et l'abaissement de la viscosité locale par une augmentation du « coefficient de contraction isotherme » : β . Or, nous verrons qu'il n'en est pas ainsi.

A. PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL

Nous avons décrit précédemment une méthode simple de plastification employée par la plupart des auteurs, et que nous avons utilisée au début de notre expérimentation. Elle consiste à faire absorber par le polymère les vapeurs du solvant dans une ampoule scellée. Mais nous avons dû abandonner ce procédé par la suite à cause de deux raisons essentielles.

a) La concentration du solvant déterminée par l'accroissement de la masse du polymère n'est pas la concentration réelle lors des expériences dilatométriques. En effet, au moment du remplissage des dilatomètres, une partie importante, et non contrôlable, du solvant s'évapore dans le vide. Aussi est-il nécessaire de déterminer la concentration du solvant après avoir terminé l'expérimentation dilatométrique.

b) La détermination précise du volume spécifique d'un polymère est non seulement une opération très délicate (voir Chapitre V), mais elle dépend, comme nous venons de le montrer, du passé thermique de l'échantillon.

Pour éviter ce double inconvénient, nous avons adopté la méthode de plastification suivante :

Un dilatomètre du type (c) (Figure 2) est rempli à la manière habituelle d'un échantillon (de masse M_p) et de mercure (de masse M_H). On relève ensuite son diagramme volume-température après trempe de 115° C à diverses températures T , soit $h_0 = f(T)$; h_0 étant le niveau du ménisque du mercure au bout de 0,02 h de refroidissement à la température T . Après cette opération on enlève la majeure partie du mercure (*) à l'aide de l'appareil de remplissage (Figure 3). Ce mercure est conservé dans une ampoule fermée. On introduit ensuite à travers le capillaire (par des cycles modérés de chauffage et de refroidissement du réservoir) une certaine quantité de benzène qui s'accumule dans la partie inférieure du réservoir (Figure 2 c), celle-ci étant séparée du P.S. par un étranglement et une soupape de pyrex de forme convenable. On bouche ensuite le capillaire et l'on attend une dizaine de jours pour que la vapeur de benzène puisse diffuser dans l'échantillon (le liquide disparaît généralement au bout de 48 heures à 40° C). On remplit ensuite le dilatomètre en introduisant le même mercure qu'on venait de retirer. Dans le cas où le gonflement est assez important on doit, pour ramener le niveau

au voisinage du niveau initial à T , en conserver une partie, dont le volume est déterminé par une pesée.

Si l'on construit de nouveau le diagramme volume-température après trempe, on aura cette fois :

$$h'_0 = f'(T)$$

h'_0 étant le niveau au bout de 0,02 h à T .

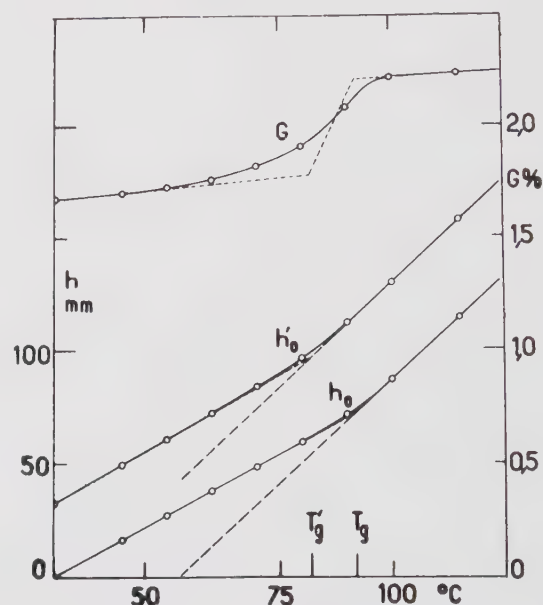


Fig. 21. — Le gonflement du P.S. plastifié en fonction de T ; $(v_b)_{25} = 0,021$

La différence $S(h'_0 - h_0)$ représente le gonflement de l'échantillon plastifié (S étant la section du capillaire). Au cas où l'on a retiré un certain volume de mercure, il faut, bien entendu, l'ajouter à $S(h'_0 - h_0)$.

On peut ainsi déterminer immédiatement le nouveau volume spécifique v'_{sp} à chaque température, si l'on connaît celui de l'échantillon non plastifié v_{sp} . En effet on a :

$$v'_{sp} = \frac{M_p v_{sp} + S(h'_0 - h_0)}{M_p + M_b} \quad (33)$$

Cette relation contient la masse du benzène ajouté : M_b , que l'on détermine à la fin des expériences en mesurant l'accroissement de la masse de l'échantillon.

Comme il est très difficile de débarrasser mécaniquement le P.S. des petites gouttelettes adhérentes de mercure, nous les avons dissoutes par l'acide nitrique à 50 %. Ce procédé de nettoyage n'introduit que des erreurs négligeables sur la masse M_b .

Concentrations. Comme nous avons voulu comparer le polymère plastifié au polymère sec, nous avons exprimé nos concentrations par les fractions de masse et de volume du benzène et du polymère sec.

(*) Il ne restait généralement que quelques gouttelettes de mercure dans le réservoir ($\sim 0,5$ g) qui ne gênaient nullement la suite des opérations.

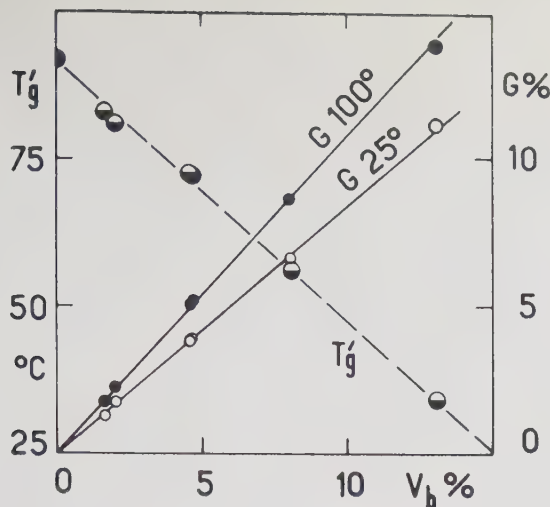


Fig. 22. — Variation du gonflement à 25° et à 100° C, et de la température de transition T'_g en fonction de $(v_b)_{25}$.

La fraction de masse s'écrit :

$$m_b = \frac{M_b}{M_p} \quad (39)$$

et la fraction de volume :

$$v_b = \frac{V_b}{V_p} = \frac{\delta_p}{\delta_b} m_b \quad (40)$$

où M est la masse, V le volume et δ la densité du benzène, indice b, et du polymère sec, indice p.

La fraction du volume dépend de la température suivant la relation

$$(v_b)_T = \frac{\delta_p^0}{\delta_b^0} \frac{1 + \alpha_b T}{1 + \alpha_p T} m_b \approx 1,20 m_b [1 - (\alpha_b - \alpha_p)(T - 298)] \quad (41)$$

$(\alpha_b - \alpha_p)$ étant la différence des coefficients de dilatation du benzène et du polymère : et $\frac{\delta_p}{\delta_b} \sim 1,20$ à 25° C.

B. GONFLEMENT

La Figure 21 représente la variation de h_o et h'_o en fonction de la température pour une concentration de benzène de 2,1 %, et la courbe supérieure, le gonflement G_T défini par

$$G_T = \frac{S(h'_o - h_o)_T}{(V_p^0)_{25}} \quad (42)$$

Abstraction faite des faibles différences de pentes, la courbe h'_o est semblable à h_o . La ligne brisée en pointillé a été tracée en réduisant h'_o et h_o à deux droites se coupant aux abscisses T'_g et T_g , représentation idéalisée des diagrammes volume-température des polymères amorphes qui définit la température apparente de transition. On obtient des figures semblables avec des concentrations croissantes (de 2 à 13 %), la température T'_g devenant de plus en plus petite.

L'intervalle de transition (région de T'_g) est d'autant plus « étalée » que la concentration est plus grande. La détermination de T'_g par l'intersection de deux droites asymptotiques devient assez artificielle pour des concentrations supérieures à 8 %.

a) La Figure 21 représente la variation de G_T en fonction de la température, variation qui est sensible surtout entre T'_g et T_g . Si l'on porte le gonflement à 100° C en fonction de la fraction de volume du benzène $(v_b)_{25}$ on obtient la droite (Figure 22).

$$G_{100}^{obs} = \frac{S(h'_o - h_o)_{100}}{(V_p^0)_{25}} = (1,06 \pm 0,02) (v_b)_{25} \quad (43)$$

Or, si à cette température les volumes s'ajoutaient, on devrait avoir (*) :

$$\frac{S(h'_o - h_o)_{100}}{(V_p^0)_{25}} = \frac{(V_b)_{100}}{(V_p^0)_{25}} (v_b)_{25} [1 + 75 (\alpha_b - \alpha_{H_2})]$$

(*) Il convient de tenir compte du volume du mercure déplacé par le gonflement de l'échantillon lorsqu'on détermine la dilatation apparente du benzène. S'il y a additivité des volumes, le volume apparent du benzène à T sera :

$$(V_b)_T = (V_b)_{25} [1 + (\alpha_b - \alpha_{H_2})(T - 298)], \text{ où } \alpha_b - \alpha_{H_2} \sim 10,6 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}.$$

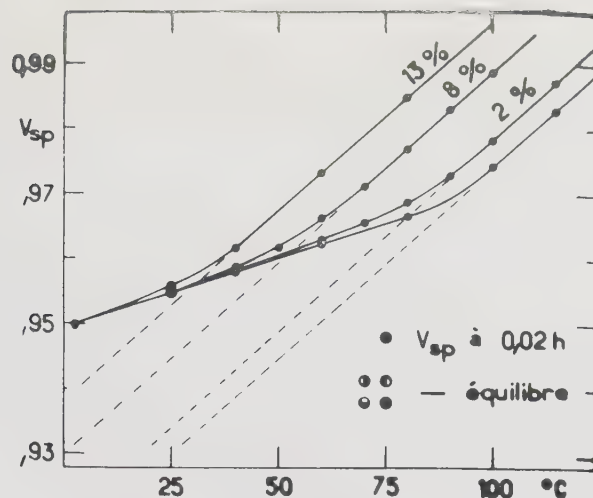


Fig. 23. — Variation du v_{sp} du P.S. plastifié au benzène en fonction de la température pour différentes valeurs de $(v_b)_{25}$.

En remplaçant les coefficients de dilatation par leurs valeurs numériques on obtient pour

$$G_{100}^{calc} = 1,08 (v_b)_{25} \quad (44)$$

La différence des deux coefficients de G_{100} dans (43) et (44) est de l'ordre de grandeur de nos erreurs; on peut affirmer qu'au delà de T_g les volumes du benzène et du polymère s'ajoutent, tout au moins dans les limites des concentrations étudiées. Cependant une légère contraction est probable (voir Chapitre V).

b) Par contre, au-dessous de T_g le gonflement est bien plus petit que la somme des volumes. Si l'on porte en effet C_{25} en fonction de $(v_b)_{25}$ (Figure 22) on obtient la droite

$$C_{25} = g_o (v_b)_{25}, \text{ où } g_o = 0,84 \pm 0,01 \quad (45)$$

Tout se passe donc à cette température comme si le benzène se contractait de 16 % ou comme si une molécule de benzène sur six disparaissait dans des trous existant dans la masse du polymère sec.

Le coefficient $g_o = G_T/(v_b)_T$ ne varie pas sensiblement pourvu que la température T soit inférieure à T'_g ; ce qui provient du quasi-parallélisme de droites $h'_o(T)$ et $h_o(T)$ pour $T < T'_g$ (Figure 21).

C. VOLUME SPÉCIFIQUE

La relation (38) permet le calcul du volume spécifique du polymère plastifié. On a en effet à 25° C d'après (42)

$$S(h'_o - h_o) = (G V_p^0)_{25}$$

et en tenant compte de (40) et de (45) :

$$v'_{sp} = \frac{M_p v_{sp} (1 + \alpha_o v_b)}{M_p + M_b} - v_{sp} \frac{1 + \alpha_o v_b (\delta_p/\delta_b)}{1 + m_b}$$

et comme m_b est petit par rapport à 1, on peut écrire :

$$v'_{sp} = v_{sp} \left[1 + m_b \left(g_o \frac{\delta_p}{\delta_b} - 1 \right) \right] \quad (46)$$

En y substituant les valeurs numériques : $g_o = 0,84 \pm 0,01$ et $(\delta_b/\delta_p)_{25} = 0,834$, on voit que le volume spécifique du polymère plastifié à 25° C est sensiblement égal à celui du polymère sec. La différence $v'_{sp} - v_{sp}$ est au plus $2,10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ si $m_b \leq 0,15$. Ce résultat probablement fortuit provient de l'égalité de g_o et de $(\delta_b/\delta_p)_{25}$.

a) La Figure 23 donne la variation, en fonction de la température, du volume spécifique de trois polymères plastifiés, $(v_b)_{25} = 0,021$; 0,081; 0,131, et du polymère sec.

On voit que si le volume spécifique du P.S. plastifié est inférieur à une certaine valeur critique, variable avec T, définie par la droite :

$$v'_{sp} = 0,955 + 2,2 \cdot 10^{-4} (T - 298), \quad (47)$$

l'établissement de l'équilibre de volume (et de configuration) sera plus long que celui de l'équilibre de température (~ 1 minute). En outre, cette droite définit aussi le volume spécifique du P.S. sec vitreux une minute après la trempe à partir d'une température $T_o > T_g$ (Figure 23).

b) Il est intéressant de comparer ce résultat à celui de Fox et Flory [19] obtenu avec des P.S. de P.M. différents.

Ces auteurs ont observé, en effet, que la transition vitreuse se manifeste lorsque le volume spécifique atteint une valeur critique, variable avec le P.M., dont l'équation

$$V_{sp} = 0,950 + 2,4 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad (48)$$

concorde sensiblement avec celle qui représente le volume spécifique d'un polystyrène de masse moléculaire infinie à l'état vitreux ($T \leq 373^\circ \text{K}$).

En d'autres termes, le volume spécifique du P.S. vitreux est sensiblement indépendant et de sa masse moléculaire et de la concentration de plastifiant.

D. VARIATION DE LA TEMPÉRATURE T_g'

La Figure 22 montre que dans le domaine des concentrations étudiées la température de transition apparente T_g' varie linéairement avec la fraction du volume du plastifiant. On a ainsi :

$$T_g - T_g' = \Delta T_g = (440 \pm 20) v_b \quad (49)$$

ce qui est en bon accord avec les résultats de Fox [43].

Nous avons dit au Chapitre III que l'on peut caractériser la transition vitreuse par une température T_g , où le temps de relaxation le plus grand (τ_m), associé au processus de réarrangement des segments les plus longs qui se déplacent en bloc, est du même ordre de grandeur que la durée d'une mesure dilatométrique. Au-dessous de T_g nous avons admis l'existence temporaire de lacunes dans la structure, qui se combient grâce à l'agitation thermique au fur et à mesure que le temps s'écoule. Si par un moyen quelconque on remplit rapidement ces « trous », il est évident que le réarrangement moléculaire ne pourra plus se manifester par la contraction du volume; tout se passera donc comme si on était en équilibre, et T_g s'abaissera.

Or, nous avons vu qu'aux basses températures, jusqu'à T_g' , tout se passe comme si de 16 à 17 % du volume du benzène disparaissait dans ces trous.

Si l'abaissement de T_g est dû au remplissage partiel des trous du polymère vitreux, on observera la transition à une température T_g' où le volume des trous disponibles est égal à la contraction apparente du benzène. On doit donc avoir :

$$(1 - g_0) v_b = \Delta \alpha (T_g - T) = \Delta \alpha (T_g - T_g')$$

d'où

$$T_g - T_g' = \Delta T_g = \frac{1 - g_0}{\Delta \alpha} v_b \quad (50)$$

En substituant les valeurs numériques de g_0 et de $\Delta \alpha$ ($= 3,8 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$), on retrouve la relation :

$$\Delta T_g = 420 v_b \quad (50 b)$$

où le coefficient numérique (420°C) s'accorde avec sa valeur empirique (49) dans la marge des erreurs expérimentales. Autrement dit, l'abaissement de la température de transition est uniquement fonction de la contraction ($1 - g_0$) du système polymère-solvant, à l'état vitreux.

E. LA CONTRACTION ISOTHERME DU POLYSTYROLÈNE PLASTIFIÉ

1° Lorsqu'on porte pour la première fois l'échantillon plastifié (à 25°C) à une température $T_1 < T_g'$ on obtient une dilatation isotherme assez importante d'allure exponentielle ($1 - e^{-kt}$) et un long palier. Si par la suite cet échantillon est porté à $T_2 > T_1$, mais toujours inférieur à T_g' , on observe encore une dilatation de même allure, mais plus rapide. La variation de k avec la température donne pour ce phénomène une énergie d'activation de l'ordre de 12 Kcal/mole. On pourrait croire qu'il s'agit là du phénomène déjà observé sur un échantillon « vierge » de P.S. lors du premier chauffage. Mais il y a une différence essentielle, car ces dilatations sont bien plus importantes que celles du P.S. vierge (malgré que ces échantillons aient été réchauffés peu avant la plastification au-delà de T_g). D'autre part, les maxima du volume atteints au terme de cette phase de dilatation sont en général supérieurs aux volumes observés à la même température

immédiatement après la trempe. Les isothermes intrinsèques ne sont donc plus les enveloppes de ces courbes de premier chauffage comme c'était le cas avec du P.S. sec.

Si l'on trace le diagramme $h'_{M_{\max}} = f(T)$ à l'aide de ces volumes maxima, on obtient une courbe qui ne comporte plus aucune singularité caractéristique à T_g' , mais une légère courbure sur toute sa longueur.

Nous avons pensé que l'origine de ce phénomène est due au fait que les molécules de benzène se répartissent différemment selon la température. Ou encore, étant donné qu'on part d'un polymère où la concentration en benzène n'est pas homogène, par suite de l'évaporation superficielle qui se produit au cours du remplissage (sous vide) des dilatomètres, ce gonflement isotherme résulte précisément de la répartition spatiale uniforme du benzène dans toute la masse de l'échantillon.

Quoi qu'il en soit, les isobares $V_{M_{\max}} = f(T)$ ainsi obtenues ont sensiblement la même allure que les diagrammes volume-température de Boyer et Spencer [17] représentant les volumes « d'équilibre » en fonction de T (Figure 7).

2° En répétant les expériences de trempe avec du P.S. plastifié au benzène, nous avons constaté comme pour le polymère sec, que l'équilibre du volume est atteint rapidement (mais non instantanément) au-dessus de T_g' . Au-dessous de cette température, on observe une courbe de contraction isotherme du volume qui a non seulement la même allure que celle du polymère sec (Figures 8 et 10), mais une pente asymptotique $\left(-\frac{\delta V}{V} / \delta \log t\right)_T$ identique au β_T de l'isotherme intrinsèque du polymère sec à la même température (Tableau VII) (*). Par conséquent β_0 ($= \beta/T$) reste constante à 2 % près (Tableau X), cet écart étant de l'ordre de grandeur de nos erreurs expérimentales.

3° En ce qui concerne le paramètre t_0 (Chapitre III § A) des isothermes intrinsèques du P.S. plastifié, obtenues par « trempe directe », nous avons constaté que pour une même température les valeurs absolues de t_0 étaient nettement inférieures à celles du P.S. sec (Tableau VIII). Mais l'énergie d'activation correspondante, $E_a^0 = -R \frac{d \log(t_0)}{d(1/T)}$ était encore de l'ordre de 10 Kcal/mole.

4° On peut calculer aussi l'ordre de grandeur de E_a^m . En effet la relation (17) est toujours valable avec T_g' et $\Delta \alpha'$ soit

$$\log \frac{t_m}{t_0} = \frac{\Delta \alpha'}{\beta_0} \left(\frac{T_g'}{T} - 1 \right) \quad (17 c)$$

Si nous y remplaçons T_g' , défini par (49), et si nous admettons pour $\Delta \alpha' \approx \Delta \alpha (1 - v_b)$ (**), nous aurons en faisant quelques approximations, et en tenant compte de (18)

$$(E_a^m)' - E_a^0 \approx \Delta E_a' \approx 2,30 R \frac{\Delta \alpha T_g}{\beta_0} (1 - 2v_b) - \Delta E_a (1 - 2v_b) \quad (18 b)$$

Si $v_b = 0,1$, on a pour $\Delta E_a'$ 220 Kcal/mole.

Ainsi $\Delta E_a'$ diminue avec la concentration du benzène par suite de la diminution de $\Delta \alpha'$ et de T_g' . Nous avons vu que pour les polymères de bas P.M. ΔE_a diminue également, mais cette diminution provient surtout de l'accroissement de β_0 .

5° Le tableau X résume quelques données relatives à cette série d'expériences.

Les coefficients de dilatation sont mal définis pour ces expériences ($\pm 4\%$) et il est difficile d'en tirer des conclusions. Toutefois, $\Delta \alpha'$ diminue lorsque la concentration du plastifiant augmente.

(*) Nous avons, bien entendu, tenu compte du gonflement produit par le benzène dans l'évaluation de $\beta_T = \left(-\frac{\delta V}{V} / \delta \log t\right)_T$ en prenant pour $V = (V_p + 0,84 V_b)T$.

(**) Ce qui correspond à l'additivité des coefficients de dilatation du benzène et du polymère.

TABLEAU X

$10^3 (v_b)_{25}$	$10^2 G_{25}$	$10^2 G_{100}$	$10^2 \beta_0$ ($^\circ\text{C}$)	$10^4 \alpha'_i$ ($^\circ\text{C}$)	$(T)^*$ ($^\circ\text{C}$)	$10^4 \alpha'_e$ ($^\circ\text{C}$)	$(T)^*$ ($^\circ\text{C}$)	$10^4 \Delta \alpha'$ ($^\circ\text{C}$)
1,8	1,25	1,7	2,30	2,30	(30)	6,1	(100)	3,8
2,1	1,7	2,25	2,35	2,30	(30)	6,1	(100)	3,8
4,7	3,8	5,0	2,25	2,50	(30)	6,1	(100)	3,6
8,1	6,7	8,6	2,35	2,65	(30)	6,1	(80)	3,45
13,1	11,1	13,8	2,35	3,0	(10)	6,0	(60)	3,0

(*) (T) température moyenne de l'intervalle ($\pm 10^\circ \text{C}$) où l'on a déterminé α' .

CONTRACTION DU POLYSTYROLÈNE LORS DE LA DISSOLUTION

Nous avons admis jusqu'ici que les volumes d'équilibre du P.S. varient linéairement en fonction de T (Figure 9). Ces volumes peuvent être obtenus rapidement au-dessus de T_g , et, si l'on attend jusqu'à 1000 heures, on les atteint effectivement à la fin de la contraction isotherme entre T_g et 85°C . Au-dessous de cette température nous avons admis la validité d'une extrapolation linéaire. Il en résulte que le volume des trous par cm^3 à T (au bout de 0,02 h de refroidissement) est sensiblement :

$$\Delta V_T = \Delta \alpha (T_g - T) \quad (16)$$

Cette relation nous a permis de calculer l'ordre de grandeur des temps t_m nécessaires pour atteindre l'équilibre de volume à la température T . D'autre part la même relation conduit, pour les P.S. plastifiés à une expression correcte de T_g (50) en fonction de la concentration du benzène.

Il est évident que l'existence des trous doit également se manifester lors de la dissolution du P.S. vitreux.

La contraction du P.S. en solution est un phénomène connu, mais on trouve très peu de travaux précis sur ce sujet.

Les seules expériences soignées dont nous ayons connaissance, sont celles de Heller et Thomson [44]. Ces auteurs ont étudié à 25°C la densité apparente du P.S. dissout dans des dérivés halogénés du benzène. Ils trouvèrent pour de faibles concentrations en polymère ($1-5\%$), un v_{sp} de $0,922 \pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ alors que celui du polymère sec est de $0,955 \pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ à la même température. À 25°C la contraction apparente du P.S. serait donc de l'ordre de $3,5\%$, tandis que (16) fait prévoir une valeur de $2,6\%$ seulement.

La détermination exacte de cette contraction peut se faire par des mesures absolues ou relatives. Les déterminations absolues, comme celles de Heller et Thomson, ne sont possibles qu'aux faibles concentrations en P.S. et nécessitent des précautions particulières (p. ex. le contrôle de la température au $0,001^\circ\text{C}$, et l'utilisation des solvants lourds). D'autre part on doit connaître la densité du P.S. sec à au moins 10^{-3} près. Or la mesure de la densité du P.S. par les procédés classiques (méthode du flacon, ou flottation) est une opération toujours délicate par suite de l'utilisation d'un liquide mouillant (pour empêcher la formation des bulles d'air) qui diffuse dans le polymère [10].

Nous avons vu en outre que le volume spécifique du P.S. est fonction de l'histoire thermique de l'échantillon, et la détermination précise de sa densité n'a de sens qu'après un traitement thermique bien défini et reproductible.

En tenant compte de ces remarques, nous avons pu déterminer la contraction du P.S. par des mesures relatives, en le dissolvant dans un récipient de volume connu.

En même temps, ces mesures nous ont permis la détermination précise du volume spécifique du P.S. sec pour une température et un temps de refroidissement donnés (trempe de 120°C à T et pour $t = 0,02 \text{ h}$).

A. PROCÉDÉ

Le procédé expérimental est similaire à celui décrit à propos de la plastification du P.S., mais l'on utilise de préférence un dilatomètre de type e (Figure 2) qui peut être placé commodément sur le plateau d'une balance de précision courante.

Une fois l'échantillon (de masse connue m_0) introduit à travers une tubulure latérale du réservoir, on ferme celle-ci au chalumeau. Le dilatomètre est alors rempli de la manière habituelle par du mercure et soumis à des trempes successives à partir de 120°C à diverses températures $T < T_g$. Comme le capillaire de ce type de dilatomètre est très court, ($\sim 10 \text{ cm}$) on doit retirer une certaine quantité de mercure au fur et à mesure qu'on élève la température T de la trempe pour amener le ménisque vers le milieu du capillaire. L'on détermine le niveau mercuriel h_o^T au bout de 0,02 h (équilibre thermique), et la masse M_T de l'ensemble dilatométrique pour chaque valeur de T . On enlève, enfin, tout le mercure à l'aide de l'appareil de remplissage (Figure 3).

Il est évident que la densité du mercure δ_{Hg}^T et la différence de masse du dilatomètre rempli (M_T) et vidé (M_0) permettent de calculer le volume libre de ce dernier jusqu'au niveau h_o^T à chaque température, soit :

$$V(h_o^T) = \frac{M_T - M_0}{\delta_{Hg}^T}$$

On introduit ensuite sous vide le solvant dégazé, grâce à l'appareil de remplissage complété par un piège à air liquide et un

robinet (intercalés entre le réservoir B et la partie inférieure de la colonne ascendante A; Figure 3).

Au bout de quelques jours la dissolution, faite à la température T la plus élevée, est complète, et l'on ajuste le niveau de la solution à chacune des températures T (en ajoutant du solvant pur) pour qu'il soit à proximité de h_o^T .

Si l'on connaît la densité du solvant δ_s^T à la température T (déterminée par un dilatomètre semblable étalonné avec du mercure) on calcule aisément le volume du solvant ajouté à partir de la nouvelle masse de l'ensemble dilatométrique M_T soit

$$V(h_o^T) = \frac{M_T - M_0}{\delta_s^T}$$

La différence de ce volume (corrigé pour le niveau h_o^T) et de $V(h_o^T)$ mesure la contraction du système polymère-solvant à la température T , soit ΔV_T .

On peut aussi déterminer la densité absolue du P.S. à T en retirant la solution (à l'aide d'une trompe à eau) du dilatomètre et en le calibrant jusqu'au niveau h_o^T avec du mercure pur. Le volume spécifique correspondant est alors celui du P.S. trempé de 120°C à T au bout de 0,02 h.

A partir des diverses valeurs de $v_{sp}(T)$ on déduit le coefficient de dilatation apparent α_p du polymère. La précision de cette détermination est bien meilleure que celle décrite précédemment.

Précision. Les déterminations de masse ont été faites à l'aide d'une balance de précision automatique (de sensibilité $0,2 \text{ mg}$) en prenant toutes les précautions habituelles (étalonnage des poids, double pesée, correction due à la poussée de l'air). Aussi avons-nous admis que l'erreur ne dépasse pas $\pm 0,2 \text{ mg}$ à chaque pesée. La température des thermostats a été contrôlée au $1/100^\circ$ de $^\circ\text{C}$, et les dilatomètres y ont été immergés jusqu'au niveau du ménisque.

Nous avons estimé ainsi que les densités des solvants étaient déterminées avec 4 décimales exactes. Ils ont été distillés au préalable sur une longue colonne à billes et l'on a éliminé la fraction de tête. Néanmoins ils n'étaient pas tout à fait purs, si l'on en juge d'après les densités données par des tables [6]. Mais la différence ne dépassait pas 4.10^{-4} g/cm^3 . (*).

La densité du mercure a été déterminée à $25,00$ et à $50,00^\circ\text{C}$ à partir de celle de l'eau tridistillée et dégazée. Nous nous sommes convaincu ainsi d'avoir eu affaire à du mercure très pur, car les densités obtenues concordaient à 10^{-5} g/cm^3 près avec celles que donnent les tables [6]. Ceci nous a permis de nous servir de ces dernières pour toutes les températures.

A l'aide de ces données nous avons estimé l'erreur finale sur les contractions ΔV_T à $\pm 1 \text{ mm}^3$. Comme celles-ci étaient comprises entre 50 et 120 mm^3 nous avons une erreur maxima de $\pm 2\%$.

B. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (**). DISCUSSION

Nous avons exprimé la contraction du volume par la fraction :

$$C_T = \frac{\Delta V_T}{V_o^T}$$

V_o^T étant le volume du polymère sec (après 0,02 h de refroidissement à T) et ΔV_T est défini par l'expérience.

Nos expériences ont été faites avec deux sortes de P.S. B et C (le stock de nos échantillons A étant épuisé), qui étaient peu différents du polymère A. (Tableaux I et VI).

La Figure 24 représente l'ensemble de nos résultats : on y a porté C_T (en %) pour divers solvants en fonction de la température. On y a également indiqué (en pointillé) la contraction qui peut être attribuée aux « trous », (16).

Sauf pour le cyclohexane, la contraction à la dissolution est toujours supérieure au volume des trous. De plus C_T au lieu de s'annuler à T_g , augmente lorsqu'on dépasse cette température. La courbe relative à o-xylène (et au polymère C) présente au voisinage de T_g^C un minimum net qui ne peut être expliqué qu'en supposant que la contraction à la dissolution est due à la superpo-

(*) La contraction du P.S. n'était pas affectée sensiblement si l'on utilisait le solvant non distillé.

(**) Une partie de ces mesures a été faite avec la collaboration de L. Ter Minasian [45].

sition de deux phénomènes distincts dont l'un est celui de l'occupation des trous.

L'autre phénomène ou **contraction différentielle**

$$\Delta C_T = C_T - \Delta\alpha (T_g - T)$$

varie d'une manière monotone avec T (Figure 25). Cette contraction peut être attribuée à l'interaction du polymère et des solvants (« contraction thermodynamique »).

Ter Minassian [45] s'est attaché à expliquer ce phénomène à l'aide du modèle cellulaire de Lennard-Jones, étendu aux solutions par Prigogine [46]. Néanmoins la grande variation de ΔC_T avec la température (ΔC_T croît du simple au double dans l'intervalle de 50° C) est un phénomène nouveau, qui ne peut être interprété par les théories acutelles. On remarquera que le coefficient de température $\frac{d\Delta C_T}{dT}$ est peu différent quand on passe d'un solvant à l'autre (Tableau XI).

Le cas du cyclohexane est différent. La courbe de contraction C_T coupe en effet la droite $\Delta\alpha (T_g - T)$ au voisinage de 32° C (Figure 24), et au-dessous de cette température C_T est plus petit que $\Delta\alpha (T_g - T)$. Or, nous avons observé lors du refroidissement de la solution de 50° à 25° C une séparation de celle-ci en deux phases distinctes : une phase dense, limpide et très visqueuse que surnage une solution peu visqueuse, contenant un faible précipité. La situation est identique à 10° C, mais la quantité de précipité augmente. Ce phénomène est réversible avec T. Nous nous sommes demandé si l'intersection de C_T avec la droite $\Delta\alpha (T_g - T)$ ne serait pas une indication d'une limite de solubilité (relative à notre concentration).

Rappelons que récemment Krigbaum a montré en étudiant la pression osmotique du P.S. dans du cyclohexane qu'au voisinage de 35° C le deuxième coefficient du viriel s'annule en changeant de signe [47]. A cette température le système P.S. — C_6H_{12} se comporte comme un mélange parfait : la contraction observée lors de la dissolution est ainsi uniquement due au remplissage des trous.

On peut calculer à partir de ces données le « volume spécifique apparent » v_{sp}^s du P.S. dans les diverses solutions étudiées,

en admettant par convention que le solvant conserve son volume spécifique et que le défaut de volume est dû uniquement à la contraction du polymère. On a dans ce cas :

$$v_{sp}^s = \frac{V_T^0 - \Delta V_T}{m_0} = \frac{V_T^0 (1 - C_T)}{m_0} = v_{sp}^T (1 - C_T) \quad (51)$$

Le Tableau XI renferme les diverses valeurs ainsi obtenues. Le coefficient de dilatation apparent du P.S. en solution, α_s est défini ainsi par :

$$\alpha_s = \frac{dv_{sp}^s}{v_{sp}^s dT} = \frac{dv_{sp}^T}{v_{sp}^T dT} - \frac{dC_T}{(1 - C_T) dT}$$

mais $\frac{d}{dT} \frac{v_{sp}^T}{v_{sp}^T} = \alpha_p$ qui aura la valeur de

$$\text{et} \quad \begin{matrix} \alpha_1 & \text{si } T < T_g \\ \alpha_2 & \text{si } T > T_g \end{matrix}$$

d'où

$$\alpha_s = \alpha_p - \frac{1}{1 - C_T} \frac{dC_T}{dT} \quad (52)$$

On remarque que le signe de $\frac{dC_T}{dT}$ dépend de la température ; en effet la contraction diminue lorsque T augmente (jusqu'à environ 100° C) et elle augmente lorsque T dépasse 100° C.

Le Tableau XI renferme les valeurs de α_s . Le coefficient $\frac{dC_T}{dT}$ a été déterminé par la fraction $\frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1}$ et l'on a pris pour C_T la moyenne : $\frac{C_1 + C_2}{2}$. De même le coefficient de dilatation apparent du P.S., α_p , a été déduit de l'interpolation linéaire :

$$\alpha_p = \frac{2 (V_2^0 - V_1^0)}{(V_1^0 + V_2^0) (T_2 - T_1)}$$

où les volumes V_T^0 sont fournis directement par l'expérience.

TABLEAU XI

(P.S.) solvant C_V^*	T (°C)	δ_s^T (g/cm ³)	v_{sp}^s (cm ³ /g)	$10^3 C_T$	$10^3 \Delta C_T$	$10^4 \frac{dC_T}{dT}$ (/°C)	$10^4 \frac{d\Delta C_T}{dT}$ (/°C)	$10^4 \alpha_p$ (/°C)	$10^4 \alpha_s$ (/°C)
(B) $C_6H_5CH_3$ $C_V = 0,34$	2,85	0,8824	0,9133	3,88	+0,46	—2,32	1,38	2,10	4,50
	25,00	0,8618	0,9227	3,35	0,77	—2,40	1,40	2,22	4,70
	50,0	0,8384	0,9336	2,75	1,12	—1,96	1,76	2,35	4,35
	75,0	0,8147	0,9438	2,26	1,58	—1,01	1,68	(3,60)	4,60
	100,0	0,7899	0,9549	1,99	2,00				
(B) C_6H_6 $C_V = 0,26$	10,0	0,8894	0,9154	3,80	+0,65	—2,33	1,40	2,15	4,60
	25,0	0,8733	0,9218	3,45	0,86	—1,96	1,88	2,22	4,25
	50,0	0,8465	0,9370	2,96	1,33				
(B) C_6H_{12} $C_V \sim 0,3 - 0,6$	10,0	0,7878	0,9250	2,80	—0,35	—2,40	1,40	2,15	4,60
	25,0	0,7737	0,9314	2,44	—0,14	—1,84	1,96	2,22	4,10
	50,0	0,7500	0,9410	1,98	+0,35				
(C) o-xylène $C_V = 0,32$	2,85	0,8890	0,9230	3,50	+0,05	—3,24	0,76	2,15	5,50
	25,0	0,8704	0,9300	2,78	0,22	—2,96	1,04	2,22	5,25
	50,0	0,8494	0,9422	2,04	0,48	—2,56	1,44	2,25	4,85
	75,0	0,8280	0,9537	1,40	0,84	(—0,48)	1,76	(4,00)	(4,50)
	100,0	0,8059	0,9644	1,28	1,28	+1,40	1,12	6,20	4,80
	120,0	0,7876	0,9737	1,56	1,56				

(*) $C_V = \frac{V_s}{V_p + V_s}$; V_s étant le volume du solvant, V_p celui du polymère dissout, et $(V_p + V_s)$ le volume total du dilatomètre.

On voit ainsi que toutes les valeurs de α_g sont inférieures à α_s : en moyenne on peut admettre (tout au moins pour le polymère B et les solvants C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$ et C_6H_{12}) que α_s est de l'ordre de $4,6 \cdot 10^{-4}/^\circ C$ entre 0 et $100^\circ C$ (*), c'est-à-dire qu'on a sensiblement $\alpha_g \sim 2 \alpha_s$.

(*) Notons que Boyer et Spencer [48] trouvent pour α_s (toluène) $2,3 \cdot 10^{-4}/^\circ C$ seulement.

Par conséquent, lorsqu'on polymérise du styrène en solution, et que l'on veut déduire la quantité du polymère formé à partir de la contraction observée, le calcul doit être basé sur le volume apparent du P.S. dans la solution. Cette conclusion concorde bien avec les résultats expérimentaux les plus récents [49].

Chapitre VI

LA TRANSITION VITREUSE DU POLYSTYROLÈNE

A. LA STRUCTURE VITREUSE

On peut considérer le P.S. au-dessus de T_g comme un liquide surfondu dont la température de fusion (hypothétique) T_f serait de l'ordre de $3T_g/2$ °K ($\sim 275^\circ C$) [3] [4].

Lorsqu'on trempe le P.S. d'une température $T_0 > T_g$ à $T_1 < T_g$ sa structure reste figée dans un état métastable correspondant à la température $T_g \pm \Delta T_g$ où ΔT_g ne dépend que de la vitesse de refroidissement (rapportée à une vitesse standard définissant précisément T_g).

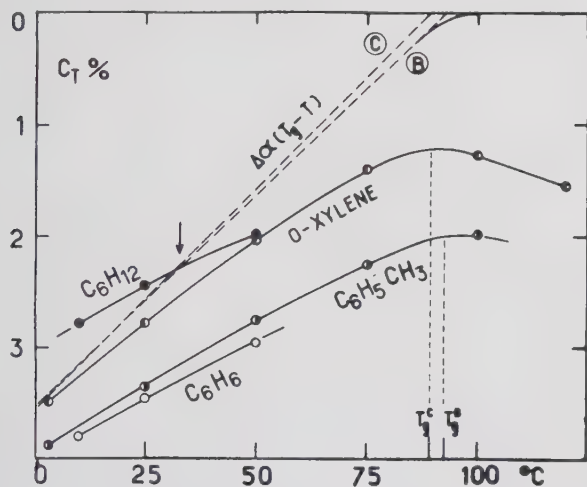


Fig. 24. — Contraction de mélange P.S.-solvant par 100 cm³ de polymère en fonction de T. En pointillé le volume des « trous » d'après (16).

Cette structure est plus « dilatée » que celle qui correspond à l'équilibre moléculaire à T_1 . Aussi avons-nous admis qu'elle contient des « trous » en excès par rapport au volume libre compatible avec l'agitation thermique à T_1 .

Nous nous sommes convaincu que l'existence de ces trous récupérables n'est pas seulement une vue de l'esprit, mais une réalité physique. En effet un certain nombre de phénomènes à priori indépendants peuvent être expliqués par cette hypothèse.

1° Nous avons pu expliquer ainsi non seulement la contraction isotherme du P.S. après la trempe mais aussi prévoir son comportement isotherme après des traitements thermiques plus compliqués (Chapitre III § D).

2° Lorsqu'on trempe brutalement l'échantillon de bas P.M. (F) nous avons pu voir à l'œil nu une partie des fissures, qui disparaissent lorsque l'équilibre de volume est atteint (Chapitre III, § C; Figure 19). Comme la contraction observée (en fonction de $\log t$) était tout à fait semblable à nos isothermes intrinsèques, nous avons dû admettre que le coefficient de contraction isotherme β est pratiquement indépendant et du volume des trous, et de leur nature apparente ou non (macroscopique ou microscopique).

Lorsque le volume des trous individuels est inférieur à une certaine limite, ils restent invisibles. Comme dans les expériences de « trempe indirecte » (C_g ; Figure 19) les fissures n'apparaissent pas toujours aux mêmes endroits, on doit supposer que la distribution des trous microscopiques dans l'espace n'est pas non plus nécessairement la même d'une trempe à l'autre. Leur taille, distribuée initialement autour d'une valeur moyenne, se modifie au

cours du temps. Si l'on admet que le réarrangement se fait par occupation préférentielle des petits trous (par suite des mouvements plus simples qui ne font intervenir que des segments courts) le volume des grands trous peut augmenter bien que l'ensemble se contracte. Ces grands trous peuvent alors produire une fissuration apparente et la contraction observée sera plus petite que la contraction réelle. On constate en effet que les polymères vitreux se fissurent en vieillissant (phénomène de crazing).

3° Lors de la plastification (Chapitre IV) nous avons vu que la contraction apparente du benzène ($1 - g_0$) v_b est sensiblement

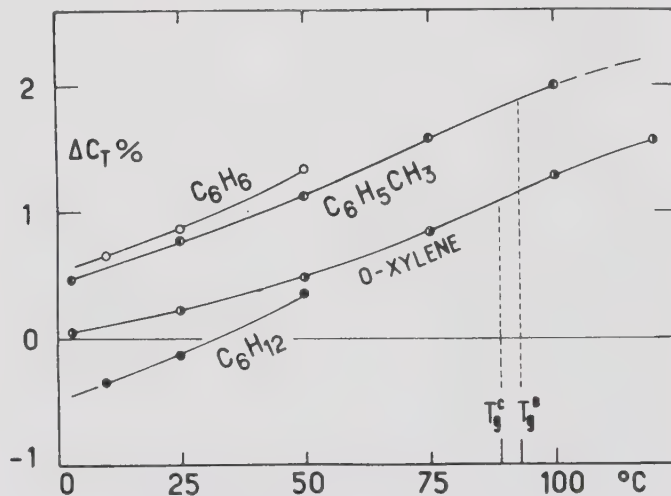


Fig. 25. — Contraction différentielle : $\Delta C_T = C_T - \Delta \alpha (T_g - T)$ en fonction de T.

égale au volume des trous remplis, ce qui nous a permis d'établir entre ΔT_g et ($1 - g_0$) une relation vérifiée par l'expérience. On pourrait admettre que la distribution des trous microscopiques au moment de la trempe est telle que leur volume moyen est plus petit que le volume des molécules de benzène, puisque le benzène ne peut en occuper instantanément que 1 sur 6.

4° La contraction C_T lors de la dissolution (Chapitre V) est plus grande que le volume total des trous $\Delta \alpha (T_g - T)$. Mais comme C_T présente un minimum au voisinage de T_g (Figure 24) on doit admettre, au moins, que le volume des trous passe aussi par un minimum à cette température. Comme les trous récupérables n'existent que pour $T < T_g$, ce minimum est zéro. La variation de $\Delta C_T = C_T - \Delta \alpha (T_g - T)$ est d'ailleurs monotone quel que soit T (Figure 25).

5° Nous ajouterons à ces observations quelques résultats concernant le comportement des verres sous pression.

Si l'on soumet la salicine vitreuse à des pressions allant jusqu'à 2000 atm on constate [50] que son coefficient de dilatation cubique apparent devient négatif jusqu'à T_g , pour redevenir positif au-dessus. Tout se passe comme si l'accroissement par la chaleur de l'énergie interne servait non pas à écarter les molécules les unes des autres, mais au contraire à favoriser l'occupation des trous.

6° Tout récemment, enfin, Bridgman et Simon [51] ont montré qu'à $25^\circ C$ l'accroissement rémanent de la densité des verres minéraux augmente considérablement lorsqu'on les a soumis à de fortes pressions.

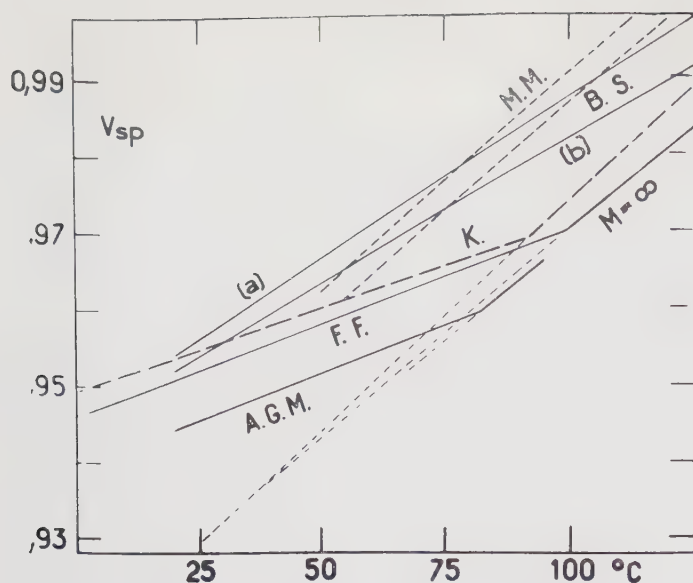


Fig. 26. — Confrontation des diagrammes de volume-température de divers auteurs : M.M. [21], B.S. [17], F.F. [19], A.G.M. [16], K. voir Fig. 9.

Cet accroissement rémanent de la densité atteint en général 8-12 % pour des verres « durs » soumis à des pressions de l'ordre de 10^6 atm. Ces auteurs ont pu observer pour un échantillon de silice un accroissement de 17 % de la densité aux environs de 20° C (sous 200.000 atm), s'approchant ainsi (à 1 % près) de la densité de la cristobalite (qui est la forme cristalline stable du quartz à cette température) sans montrer d'ailleurs aucune cristallinité aux rayons X.

Abstraction faite d'une variation continue $\Delta\alpha$ nous ne pouvons pas affirmer que la relation :

$$\Delta v_T = \Delta\alpha (T_g - T) \quad (16)$$

reste valable jusqu'au zéro absolu. En tout cas, pour des corps qui peuvent, à une même température, être obtenus à l'état vitreux et cristallin (glycérine, glucose, etc.) une telle extrapolation ne semble guère possible [4]. En effet, au-dessous d'une certaine température limite, $T_{lim} > 0^\circ K$, le « liquide surfondu » aurait une densité supérieure à celle du cristal (Figure 1), ce qui est peu vraisemblable. La validité de la relation (16) est donc probablement limitée par une telle température, que nous ne pouvons pas préciser davantage actuellement [52].

B. CONFRONTATION DES RÉSULTATS DE DIVERS AUTEURS

Nos observations sont généralement en bon accord avec celles des auteurs déjà cités, sauf Boyer et Spencer [17] et Millan et Mac Laren [21]. Dans tout ce qui précède nous pensons avoir répondu aux problèmes soulevés dans l'introduction en donnant

une image cohérente du comportement du P.S. vitreux. Il est toutefois nécessaire d'expliquer notre désaccord avec Boyer et Spencer qui — répétons-le — trouvent des temps de relaxation trop courts et une énergie d'activation apparente de 12 Kcal/mole pour le processus du réarrangement moléculaire.

La Figure 26 donne les diverses courbes de $v_{sp} = f(T)$ obtenues par les auteurs cités. On y remarque que la courbe (K), relative à notre polymère (A), sépare nettement les auteurs d'opinions opposées. En effet Boyer et Spencer (B.S.) Millan et McLaren (M.M.), qui trouvent qu'on n'observe pas de transition au cours d'expériences assez rapides, avaient des échantillons dont les v_{sp} étaient à toutes températures supérieurs (ou égaux) à nos valeurs (ou à celles de Fox et Flory : F.F.). Or comme nous l'avons déjà noté, la transition apparaît à une température où v_{sp} atteint une certaine valeur critique (Ch. IV § C).

D'ailleurs chacune de leurs isobares s'arrête vers les basses températures au voisinage de la courbe (K).

Enfin, il est significatif que ces auteurs donnent dans chaque travail deux courbes différentes $v_{sp} = f(T)$ (a et b de Boyer et S. par exemple), relative chacune à un échantillon unique, quoique, faisant partie d'un même lot.

Or, nous n'avons trouvé que de faibles variations en prenant des échantillons de fabrication différente.

Nous pensons que, aussi bien Boyer et Spencer que Millan et McLaren avaient des échantillons de P.S. qui contenaient des corps de bas P.M. (monomère ou plastifiants) dans une proportion telle que leur T_g se plaçait au voisinage de la température la plus basse de leurs expériences (*) (20° pour B. et S.; 50° pour M. et M.).

Cette hypothèse n'est cependant pas suffisante pour expliquer les isothermes de dilatation de Boyer et Spencer. Aussi supposons-nous que ce plastifiant n'était pas réparti de manière homogène, dans leur échantillon. Comme ils ont opéré uniquement par réchauffement partiel à partir de 20° C, ils ont observé le phénomène que nous avons signalé à propos de nos expériences de même nature sur les polymères plastifiés lors du premier chauffage (Chapitre IV § E.1). Dans ce cas en effet, la cassure caractéristique des isobares $v_{sp}(T)$ est très atténuée, et l'on ne peut déterminer T_g . Mais en opérant par chauffage rapide, ou mieux par trempes successives de $T_0 > 100^\circ C$ à $T_1 < T_g$, on peut de nouveau définir une température de transition. Or, Boyer et Spencer n'ont jamais opéré de telle manière. Par contre, Millan et McLaren qui ont adopté cette technique, ne donnent aucune isotherme, et limitent leurs expériences au-dessus de 50° C, on ne sait pourquoi. Nous supposons justement que la raison en est l'apparition de T_g au voisinage de cette température, plus exactement, l'apparition du phénomène de contraction lente.

En conclusion, nous pensons que les expériences de Boyer et Spencer ont très peu de rapport avec l'étude cinétique de la transition vitreuse du P.S. et leur conclusion sur les temps de relaxation et l'énergie d'activation concernent un tout autre phénomène (probablement la diffusion du plastifiant) que le processus de réarrangement de la configuration vers l'état d'équilibre métastable.

(*) Ces auteurs ont déterminé leurs masses moléculaires à l'aide de $[\eta]$ qui ne permet pas de déceler de faibles pourcentages de solvants. Mais Boyer a admis récemment [20] qu'il en était probablement ainsi.

POLYMERES CRISTALLISABLES

Chapitre VII

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES DES POLYMÈRES CRISTALLISABLES

Nous avons déjà signalé dans l'introduction que pour un grand nombre de polymères l'examen aux rayons X révèle, au-dessous d'une certaine température T_i , une structure partiellement organisée.

On constate parallèlement une singularité des diagrammes de volume-température au voisinage de T_i (Figure 1) qui se manifeste non seulement par une variation du coefficient de dilatation, mais aussi par un changement plus ou moins important du volume. Aussi considère-t-on généralement T_i comme une température de fusion (ou de cristallisation) et cette singularité est souvent attribuée à un changement de phase du premier ordre.

L'aspect macroscopique de ces matériaux subit également des changements importants lors du refroidissement. À l'état liquide, ils sont en général transparents et relativement peu visqueux ($\sim 10^2$ à 10^5 poises [53]), mais au-dessous de T_i ils deviennent brusquement opaques [54] et leur rigidité augmente rapidement.

La structure cristalline révélée par la diffraction des rayons X (ou des électrons) a un caractère particulier. D'une part on observe toujours la présence d'une phase amorphe dont le taux diminue lorsque la température s'abaisse. D'autre part les cristallites formés par des segments parallèles des chaînes, ne comprennent en général qu'une fraction de la molécule entière. Pour le polyéthylène par exemple la dimension de ces unités cristallines dépasse rarement 300 Å [55]. Comme la longueur des chaînes est souvent de 1.000 à 5.000 Å, on doit admettre qu'une même molécule fait partie de plusieurs cristallites et en même temps de domaines amorphes. Les deux « phases » sont ainsi intimement liées par de fortes liaisons de covalence (C — C).

Notons qu'on peut également cristalliser des hauts-polymères par un traitement mécanique en les étirant dans une direction donnée. Dans ce cas les cristallites formés sont orientés quasi-parallèlement à la direction de la tension.

On observe en outre, entre nicols croisés [54] [56] [57] [58] une deuxième unité structurale, de forme sphérique : les « sphérulites », organisation supérieure des cristallites et du magma amorphe. Le diamètre de ces unités peut atteindre quelques dixièmes de millimètre. Cette structure sphérulitique peut remplir la masse entière de l'échantillon.

Récemment Schuur a montré [59] que la structure fine des sphérulites varie non seulement avec la nature du polymère, mais aussi avec les conditions particulières de leur formation.

LA CINÉTIQUE DE CRISTALLISATION

I. Les premières études cinétiques concernent le caoutchouc naturel et vulcanisé. Les différentes observations ont été systématisées par les travaux de Wood et Bekkedahl [60] [61]. Ces auteurs ont étudié la variation isotherme du volume du caoutchouc naturel pendant la cristallisation, lorsqu'il a été refroidi de 55° C. Ils ont observé les phénomènes suivants :

a) La cristallisation ne commence qu'après une période d'induction t_i variable avec la température.

b) La contraction volume est une fonction sigmoïdale du temps.

c) Il existe une température où la vitesse de cristallisation passe par un maximum (-25°C); de part et d'autre de cette température, elle tend vers zéro.

d) Ces auteurs définissent la température apparente de fusion T_f comme celle où le volume spécifique reprend, lors du réchauffement, la valeur correspondant à la phase amorphe. Cette température T_f dépend de la température T_c où l'on a fait la cristallisation.

On ne peut donc pas définir, comme pour des corps de bas P.M., une température de fusion qui soit uniquement fonction de la pression.

e) Si l'on réchauffe rapidement l'échantillon de T_c à $T_f \leq T_i$, on peut observer la recristallisation de l'échantillon à cette nouvelle température, elle est alors plus rapide qu'une première cristallisation à la même température T_i .

f) Le taux de contraction du volume ne varie que peu avec T_c et reste compris entre 2 et 2,7 %.

II. La cinétique de la formation des sphérulites a été étudiée par Price [62] sur le Polychlorotrifluoroéthylène ($T_i \sim 210^\circ\text{C}$) par l'observation directe entre nicols croisés. Il a constaté que :

a) Le nombre des sphères qui apparaissent entre 175° et 190° C ne dépend que de la température $T_c > T_i$ à partir de laquelle la trempe a été effectuée.

b) Le diamètre des sphères croît proportionnellement avec le temps; leur vitesse de croissance passe par un maximum vers 175° C et devient nulle vers 150° C.

c) Des cycles de fusion et de cristallisation répétés entre deux températures T_c et T_i font toujours apparaître les sphérulites aux mêmes endroits de l'échantillon, et ceux-ci ont tous, à un moment donné de leur croissance, le même diamètre. Toutefois si T_i est inférieur à 175° C de nouveaux sphérulites peuvent apparaître à des moments différents.

d) Si l'on cristallise l'échantillon en le refroidissant rapidement au-dessous de 150° C et si on le réchauffe à 190° C, les sphérulites ne réapparaissent plus, (tout au moins pendant la première heure).

Ces observations peuvent être expliquées dans une certaine mesure à l'aide des conceptions de Volmer, Becker et Turnbull [63] [64] [65] sur la formation des germes dans des systèmes condensés.

Lorsqu'on refroidit un liquide pour la première fois, sa vitesse de cristallisation dépend de deux facteurs : **la vitesse de formation des germes et leur vitesse de croissance**. On démontre que la taille des germes capables de grossir doit avoir une dimension critique minima d'autant plus grande que la température est plus élevée; par conséquent leur **probabilité d'apparition augmente lorsque T diminue**. De plus il est raisonnable d'admettre avec Morgan [66] que certains germes peuvent subsister assez longtemps même dans un polymère fondu après une première cristallisation, mais leur nombre diminue lorsque la température augmente. Les cristallites peuvent se développer de préférence à partir de ceux-ci lors d'un nouveau refroidissement. Comme il existe en général une température où la vitesse de cristallisation globale passe par un maximum, Morgan reprend l'idée de Tamman [11] d'après laquelle les vitesses de formation des germes et de leur croissance augmentent d'abord lorsque la température s'abaisse, mais elles finissent par diminuer lorsque la viscosité du milieu où ils se développent devient suffisamment grande.

III. On peut aussi analyser la cinétique de cristallisation des polymères en fonction de la probabilité de l'apparition des germes et de leurs possibilités de croissance. Une telle étude a été développée par Avrami [67] à partir de quatre hypothèses simples :

a) Les germes se forment à partir d'embryons contenus dans la phase liquide et dont la concentration dépend et de la température de chauffe $T_c > T_i$ et de la durée pendant laquelle l'échantillon y séjourne.

b) Lorsqu'on abaisse la température de T_c à $T_i < T_f$, ces embryons peuvent se transformer par suite des fluctuations thermiques en germes dont les dimensions dépassent la taille critique nécessaire à leur croissance (T_i est donc lié à ces dimensions critiques).

c) La croissance des cristallites est limitée par les cristallites environnantes. Lors de leur rencontre la croissance cesse.

d) La vitesse de formation des germes et leur vitesse de croissance sont dans un rapport sensiblement constant.

Avrami arrive ainsi à une expression simple de la fraction cristalline du volume $\bar{V}$, en fonction du temps t (*)

$$\bar{V} = 1 - \exp(-Bt^n)$$

où B et n sont des constantes indépendantes de t . L'exposant n peut varier de 1 à 4 suivant la probabilité plus ou moins grande de l'apparition des germes et de la nature spécifique de leur croissance (dans 1, 2 ou 3 dimensions). Le Tableau XII renferme les divers cas traités par cet auteur.

Il est intéressant de noter qu'Evans [69] et Morgan [70] arrivent à une relation semblable en analysant uniquement la loi d'expansion des cercles et des sphères. Ceux-ci peuvent se former à partir de centres **prédéterminés** par une cristallisation antérieure ou à partir de centres apparaissant **sporadiquement** au cours du temps. En tenant compte de la nature spécifique de la croissance des germes ces auteurs obtiennent aussi des exposants n compris entre 1 et 4 (Tableau XII).

TABLEAU XII

n	Avrami [67]		Evans [69], Morgan [70]	
	Croissance	Probabilité de formation des germes	Croissance	Germination
1	linéaire	grande	fibreuse ou sphérique par couches	Prédéterminée
2	linéaire ou en surface	petite grande	fibreuse ou sphérique par couches	Sporadique
3	en surface ou polyédrique	petite grande	sphérique-radiale	Prédéterminée
4	polyédrique	petite	sphérique-radiale	Sporadique

Cette relation cinétique a été confirmée récemment par plusieurs auteurs. C'est ainsi que Russel [71] en étudiant la cristallisation du caoutchouc vulcanisé, vérifie cette relation avec une valeur de n comprise entre 3 et 4. De plus, il trouve que la période d'induction et le temps de demi-cristallisation sont dans un rapport constant dans l'intervalle de température étudié et il vérifie ainsi la quatrième hypothèse d'Avrami.

Pour du Polyhexaméthylène-adipamide (Nylon 6 — 6) Allen [72] trouve un exposant $n = 2$, tandis que Cobbs et Burton [73], en étudiant le Polytéraphthalate de l'éthylène (Terilène) indiquent un exposant qui varie de 1,8 à 3,1. Récemment ces deux corps ont été étudiés aussi par Hartley, Lord et Morgan [74] [75] qui indiquent des exposants entiers prenant les valeurs de 2, 3 ou 4 suivant la température de cristallisation, et expliquent leur désaccord avec Allen et Cobbs et Burton. Ils ont même pu définir des températures où l'exposant n varie brusquement, ce qui correspond à de véritables transitions d'un mode de cristallisation à un autre.

Enfin, Mandelkern et ses collaborateurs [76] ont étudié la cristallisation de cinq polymères peu courants et trouvent un exposant entre 3 et 4.

Notons que certains auteurs [71] [72] [73] [76] signalent que la période d'induction t_i diminue avec la température de cristallisation, tout au moins immédiatement au-dessous de T_f . Mais Cobbs et Burton ont pu montrer que t_i passe par un minimum au voisinage de la température où la vitesse de cristallisation passe par son maximum.

Ces résultats partiels encourageants semblent confirmer l'analyse cinétique d'Avrami, d'Evans et de Morgan. De plus, l'examen microscopique des échantillons a permis le calcul direct de la constante B à partir de la concentration des germes et de leur paramètre de croissance [74], obtenue également par l'analyse des courbes volumétriques.

Toutefois, la majorité de ces études cinétiques sur la cristallisation des hauts-polymères datent de ces deux dernières années, aussi n'est-il pas étonnant que l'opinion des auteurs diverge. C'est ainsi que l'origine du temps ne peut pas être définie de la même manière lorsqu'une période d'induction est manifeste ou non. D'autre part, tous les expérimentateurs admettent, au moins implicitement, que la fin de leurs expériences correspond à un état d'équilibre. La possibilité d'une cristallisation secondaire lente qui suit la cristallisation primaire est cependant évoquée quelquefois [72] [74] [75] mais, à notre connaissance, l'étude systématique de ce phénomène n'a pas encore été entreprise. Enfin, la définition et la nature de la température de fusion T_f et sa détermination expérimentale soulèvent des problèmes délicats.

Nous avons essayé d'éclaircir ces trois problèmes, en étudiant la cinétique de cristallisation du polyéthylène.

Chapitre VIII

PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ÉVOLUTION ISOTHERME DU VOLUME DU POLYÉTHYLÈNE

A) CHAUFFAGE DE L'ÉCHANTILLON « VIERGE »

Nous avons commencé nos expériences en portant divers échantillons de polyéthylène (P.E.) (découpés d'une même plaque, stockée depuis deux ans au laboratoire) à diverses températures entre 40° et 150° C.

a) Lorsque la température était inférieure ou égale à 110° C, nous avons observé comme pour le polystyrène une première phase de dilatation « instantanée » suivie d'une dilatation retardée (généralement de faible durée). Une fois le maximum de volume atteint, il est suivi d'une phase de contraction qui tend à devenir sensiblement linéaire en fonction de $\log t$. A aucune température nous n'avons pu obtenir un équilibre final de volume pendant 1.000 heures. Dans ce domaine de températures la forme des isothermes était très sensible à l'histoire thermique antérieure de l'échantillon. C'est pourquoi nous ne reproduisons pas ces courbes.

b) Lorsque $T \geq 120^\circ \text{C}$ nous n'avons pu observer aucune évolution isotherme pendant 100 heures; le P.E. « fondu » semble être en équilibre stable au-dessus d'une certaine température T_f que nous préciserons plus loin.

B) LA TREMPÉ DU POLYÉTHYLÈNE FONDU

Comme dans le cas du P.S., nous avons été amené à opérer par trempe à partir d'une température $T_0 > T_f$ pour obtenir des isothermes reproductibles.

La fusion de l'échantillon, et sa facilité d'écoulement gênent considérablement la reproductibilité des expériences dilatométriques, car le P.E. fondu se colle aux parois. Il ne semble pas que ce fait introduise d'erreurs, à condition que le contact P.E.-Pyrex se maintienne pendant toute la durée de l'expérience.

Si l'échantillon quitte la surface du réservoir, le volume libre ainsi créé est généralement occupé par du mercure. Mais, si une partie du mercure se trouve complètement séparée du reste du mercure par le polymère, la contraction relative à cette interface (P.E.-Hg) isolée échappe à l'observation. C'est pour cette raison que nous avons utilisé pour ces expériences un réservoir quasi horizontal (Figure 2d) qui réduit la fréquence d'un tel événement et permet la répétition d'un nombre limité de cycles thermiques (5 à 10). Aussi avons-nous dû utiliser plusieurs échantillons pour explorer diverses régions de température.

a) La Figure 27 représente ces isothermes de trempe directe entre 25° et 90° C, la température de départ étant $T_0 = 120^\circ \text{C}$.

Sur cette Figure, comme pour le P.S. (Figure 8), nous avons fait coïncider arbitrairement les volumes observés au bout de 0,02 n ($= t_e$, équilibre thermique). Les contractions sont exprimées

(*) En fait, cette expression est une première approximation de relations plus rigoureuses qui contiennent des expressions intégrales.

Elle a été formulée pour la première fois comme une relation empirique par Austin et Rickett [68] pour représenter la transformation isotherme de l'austénite.

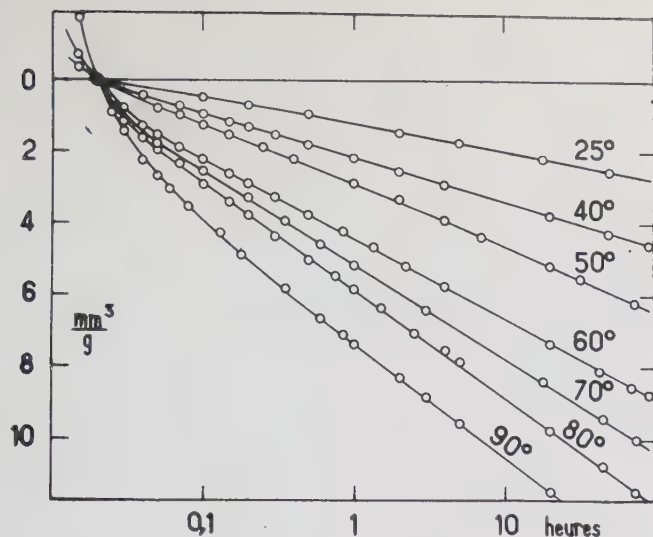


Fig. 27. — Isothermes de trempe directe du polyéthylène $T_0 = 120^\circ\text{C}$; $25^\circ \leq T_1 \leq 90^\circ\text{C}$

ici en mm^3/g (résultats bruts) à cause de la grande variation de la densité du P.E. dans l'intervalle de température exploré ($\sim 10\%$). Les pentes de ces isothermes sont donc relatives à 1 g de P.E., soit :

$$-(1/m) (\delta V / \delta \log t)_T = [\beta]_T \quad (6b)$$

On passe de $[\beta]$ à β défini précédemment (6) par la relation

$$[\beta]_T = (\beta v_{sp})_T \quad (6c)$$

Soulignons que la reproductibilité de ces courbes est excellente, même si la température T_0 varie de 120° à 180°C . De même, nous n'avons pu constater aucune différence significative entre deux isothermes à 80°C pour un échantillon maintenu à 150°C pendant 6 minutes ou 20 heures avant la trempe. Contrairement au P.S., la température supérieure n'a donc aucune influence sur ces isothermes.

En comparant ces courbes de contraction à celles du P.S. (Figure 8) on constate encore qu'elles tendent asymptotiquement vers des droites; mais la pente $[\beta]$ de ces droites augmente cette fois rapidement avec T .

On voit d'autre part que ces isothermes ne permettent pas de déterminer les deux autres paramètres : t_0 et t_m (Figure 17) qui nous ont permis la description des isothermes du P.S. par (13) ou (25).

En effet la courbure initiale (région de t_0) est soit imperceptible ($T \leq 50^\circ$) soit, au contraire, en sens inverse de celle du P.S. ($T \geq 60^\circ$). On peut donc affirmer que $t_0 \leq t_0$ tout au moins pour ces températures.

A l'autre extrémité de l'échelle des temps on ne constate aucune tendance vers une stabilisation du volume, même si les expériences sont prolongées jusqu'à 1000 heures. Aux températures considérées, le temps t_m est donc bien supérieur à 10^3 heures.

b) Nous avons vu que pour le P.S. on pouvait obtenir également ce type d'isotherme (intrinsèque) à T_1 par la méthode de « trempe indirecte », en refroidissant l'échantillon de T_0 à 25°C pendant quelques minutes, et en le réchauffant à T_1 . On ne constatait alors en général que de très petites différences de volume dans la région de t_0 qui disparaît rapidement (Figure 20).

Par contre pour le P.E. ce traitement thermique conduit à une isotherme nettement détachée de la première (Figure 28) ayant une pente $[\beta]$ légèrement plus petite.

c) Les isothermes de trempe directe changent complètement d'aspect si la température T_1 est comprise entre 100 et 112°C . La Figure 29 montre une famille de courbes obtenues avec le même échantillon trempé de 150°C à T_1 .

On constate tout d'abord que la contraction isotherme se manifeste au bout d'un temps d'autant plus long que T_1 est plus élevé. Pendant cette période d'induction, t_i , l'échantillon surfondu reste transparent. Son volume est alors défini par l'extrapolation linéaire au-dessous de T_i des volumes d'équilibre liquide (Figure 31). Sur la Figure 29 on a pris ces volumes, marqués par une stabilisation momentanée (t_i) du niveau mercuriel, comme origines de la contraction isotherme.

Après cette période (t_i) la contraction débute brusquement et dans cette seconde phase des expériences elle est sensiblement proportionnelle à $(t - t_i)$ (Figure 35). On observe ensuite un ralentissement et finalement elle devient une fonction linéaire de

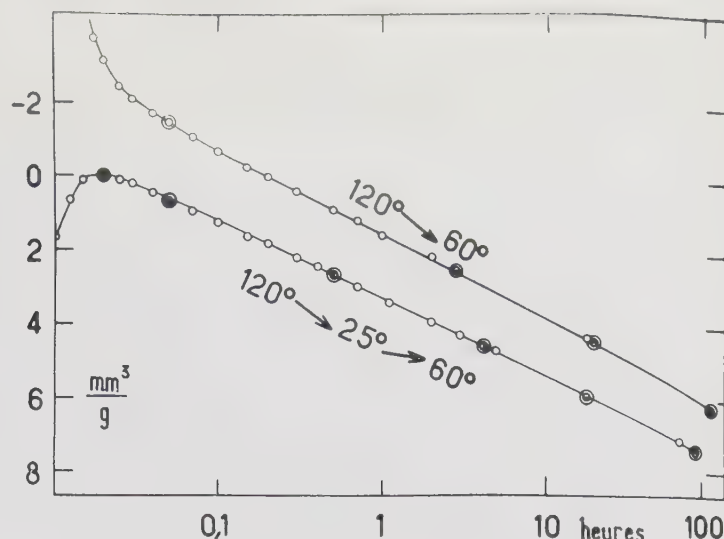


Fig. 28. — Comparaison des isothermes de trempe directe et indirecte du polyéthylène à 60°C .

log t . Pour ces températures non plus, nous n'avons jamais pu atteindre le volume d'équilibre pendant 1.000 heures.

La Figure 29 montre clairement que la contraction isotherme du P.E. fait intervenir deux phénomènes distincts : l'un rapide et d'allure « exponentielle » — dû probablement à la formation autocatalytique de la fraction cristalline [59] —, l'autre lent, « logarithmique » — dû probablement à une cristallisation secondaire, au réarrangement de la structure mixte aux dépens de la fraction amorphe. Pour les isothermes de la Figure 27, la partie rapide de ce phénomène échappe à l'observation sauf sa fin; (voir les isothermes de 60° à 90°C); la vitesse de cristallisation (rapide) est donc de l'ordre de grandeur de la vitesse de refroidissement lorsque T_1 est voisin de 90°C .

La reproductibilité de ces isothermes est excellente. Le chauffage prolongé de l'échantillon à 150° n'amène aucune modification sensible. Cependant, si le temps de chauffage à 150° est inférieur à 6 minutes, le temps t_i diminue et la vitesse de cristallisation augmente légèrement. Ce qui indique que la disparition des germes à T_0 n'est pas « instantanée ».

d) Si l'on trempe l'échantillon de 150° à 25°C avant de le porter à T_1 — trempe indirecte — la phase rapide de première cristallisation disparaît complètement du champ d'observation, et seule la contraction logarithmique persiste.

Nous avons porté sur la Figure 30 les isothermes obtenues par ce traitement thermique, les températures T_1 étant les mêmes que pour la Figure 29. On y a également retracé pour faciliter la comparaison les isothermes de 105° et de 112° obtenues par trempe directe de T_0 à T_1 . L'origine de la contraction est définie ici encore par le volume du liquide surfondu à T_1 .

Pour illustrer la reproductibilité de ces expériences, nous avons représenté les points expérimentaux obtenus avec deux échantillons différents à 105°C .

Il est intéressant de souligner la position particulière de l'isotherme de 112°C . Lorsqu'on réchauffe le P.E. à cette température, son volume s'approche de sa valeur d'équilibre métastable : (V_i) , (le polymère devient transparent), mais la contraction commence immédiatement après. Au contraire, après trempe directe à 112°C , il faut attendre près de 20 heures pour qu'un début de contraction se manifeste (Figure 30).

On peut en conclure que le temps d'induction t_i , observé après trempe directe, caractérise la période de formation des germes; lors d'un réchauffement ils sont déjà présents et commencent à croître immédiatement.

On constate également (Figure 30) que les maxima de volume des isothermes de trempe indirecte ne sont atteints qu'au bout d'un temps plus long que t_0 . Ce phénomène est dû à l'absorption de la chaleur latente de fusion d'une fraction de la phase cristalline (formée à 25°C), chaleur qui retarde l'équilibre de température.

Inversement, si au cours des expériences de trempe directe la vitesse de croissance des cristallites est comparable à la vitesse de refroidissement, l'échantillon ne peut atteindre son équilibre thermique par suite du dégagement de chaleur qui accompagne la cristallisation [77] qu'une fois celle-ci suffisamment ralentie. Nous avons vu que c'est le cas lorsque T_1 est compris entre 90° et 100°C .

Par conséquent, si T_1 est inférieur à 90°C , la majeure partie de la cristallisation se fera au voisinage de cette température; c'est pourquoi la température de chauffe T_0 a une influence négligeable sur les isothermes de la Figure 27.

C) LE VOLUME SPÉCIFIQUE DU POLYÉTHYLÈNE

On voit qu'il est délicat de tracer convenablement le diagramme de volume-température du P.E. En effet, même pour un temps de refroidissement défini on peut avoir, à une température donnée, autant de valeurs du volume qu'il y a de types de refroidissement.

Nous avons porté sur la Figure 31 les volumes spécifiques (en fait les différences $v_{sp}^T - v_{sp}^{25}$) obtenus par trempe indirecte : $120^\circ \searrow 25^\circ$ (3 minutes) $\nearrow T_1$, où les volumes ont été déterminés pour 0,02 h, par extrapolation des parties linéaires (en coordonnées semi-logarithmiques) des isothermes. Cette représentation a l'avantage de définir **pratiquement** le début de cette phase de la contraction ($t_0 = t_0$). L'évolution du volume spécifique en fonction du temps s'obtient ainsi par la formule empirique simple :

$$v_{sp}(t) = v_{sp}(t_0) - [\beta] \log \frac{t}{t_0} \quad (53)$$

où $v_{sp}(t_0)$ est le volume spécifique après $t_0 = 0,02$ h à T_1 .

Cette relation est certainement valable bien au-delà de

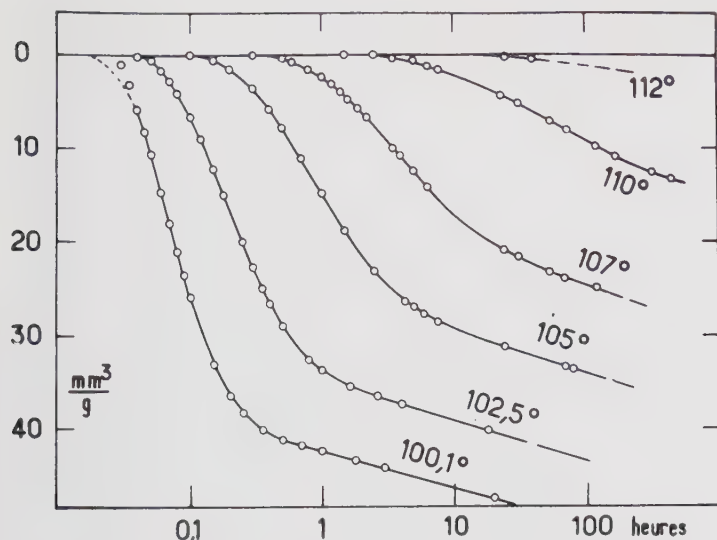


Fig. 29. — Isothermes de trempe directe du polyéthylène $T_0 = 150^\circ \text{C}$; $100^\circ \leq T_1 \leq 112^\circ$. L'origine de la contraction est le volume du liquide surfondu à T_1 .

1.000 heures. La Figure 31 montre aussi (triangles et courbe en pointillé) la variation des v_{sp} en fonction de T pour $t = 100$ heures. On voit que la courbe de $v_{sp} = f(T_1, t)$ se déforme et que sa courbure s'accroît dans la région de $80-90^\circ \text{C}$ lorsque t augmente.

Il en résulte que la température apparente de fusion T_f varie, comme T_g , avec la durée de l'observation, mais, contrairement à T_g , elle augmente avec t .

On a également représenté sur la Figure 31 (traits discontinus) les volumes obtenus à partir des isothermes de trempe directe extrapolées pour le même temps t_0 . Ce traitement conduit bien entendu au-dessus de 100°C au volume spécifique du liquide surfondu puisqu'on a pour ces températures $t_1 \geq t_0$. Tout se passe donc comme si T_f était égal à 100°C pour des expériences rapides ($t = 0,02$ h) de trempe directe.

Ainsi la température apparente de fusion est non seulement fonction de la durée caractéristique des expériences mais aussi du sens de la variation de T : réchauffement ou refroidissement.

D) TRAITEMENT THERMIQUE A DEUX TEMPÉRATURES

Nous avons également effectué dans un domaine de température où la phase rapide de la contraction n'intervient plus, ($T < 90^\circ \text{C}$; Figure 27), quelques expériences de « réchauffement partiel » semblables à celles qui ont été faites sur le P.S. Mais même dans ce cas les phénomènes apparaissent comme bien plus complexes.

La Figure 32 donne les courbes de variation isotherme du volume d'un échantillon à 80°C (T_2) lorsqu'il a été trempé de 120° à 60°C (T_1) et maintenu à cette température pendant divers temps t_1 (*). On peut comparer ces isothermes à celles de la Figure 13 obtenues avec du P.S. dans des conditions analogues.

(*) Ces durées t_1 et les volumes correspondants sont donnés par les points encadrés de la courbe de trempe directe à 60°C de la Figure 28.

Comme dans le cas de la Figure 28 l'isotherme de refroidissement direct ($120^\circ \searrow 80^\circ$) se détache nettement de l'isotherme $120^\circ \searrow 60^\circ$ ($t_1 = 3$ min.) $\nearrow 80^\circ \text{C}$. Cette dernière paraît être, à la limite, l'enveloppe de toutes les autres courbes relatives à des temps t_1 supérieurs à 3 minutes.

Nous avons attribué précédemment cette propriété aux isothermes intrinsèques du P.S. Mais pour le P.E. on doit modifier cette manière de voir en définissant pour chaque température deux « isothermes intrinsèques limites ».

Pour le P.S., en effet, les courbes de trempe directe et indirecte se confondent, si l'on néglige les petites différences pour des temps voisins de t_0 (Figure 20). De plus elles apparaissent comme enveloppe limite de toutes les isothermes de réchauffement partiel quel que soit T_1 et t_1 (Figures 13 et 14); pour cette raison nous avons pu définir à chaque température une courbe unique appelée isotherme intrinsèque.

Il n'en est plus de même pour le P.E. car la trempe directe et indirecte conduisent à deux isothermes nettement séparées (Figure 28). On ne peut donc définir que **deux isothermes intrin-**

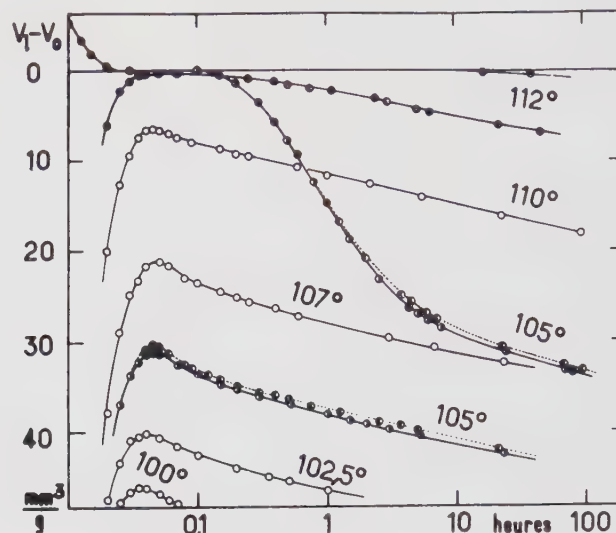


Fig. 30. — Isothermes de trempe indirecte du polyéthylène $T_0 = 150^\circ \text{C}$; $100^\circ \leq T_1 \leq 112^\circ \text{C}$ $v_1 - v_0 = v_{liq.} - v_{obs.}$

sèques limites. La première, obtenue par la trempe directe de $T_0 > T_1$ à T_1 donne les volumes maxima pour un temps t donné. La deuxième donne les volumes minima pour le même temps. Elle s'obtient par trempe indirecte $T_0 \searrow T'_0(t_0) \nearrow T_1$ si $T_1 - T'_0$ est assez grand (car elle est alors indépendante de T'_0 , comme on le voit bien sur la Figure 33). Pour $T_1 = 80^\circ \text{C}$, ($T_1 - T'_0$) critique est de l'ordre de 40°C , et cette différence diminue si T_1 augmente. Si $T_1 - T'_0$ est inférieur à cette différence critique, on obtient à T_1 des isothermes intermédiaires.

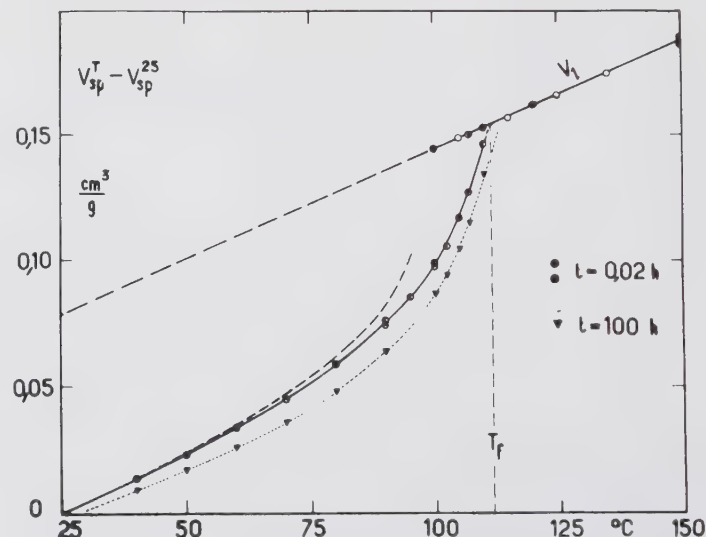


Fig. 31. — Variation du volume spécifique du polyéthylène en fonction de T après trempe indirecte à 0,02 h (cercles) et à 100 h (triangles).

D'une façon plus générale le traitement thermique qui consiste à porter brusquement l'échantillon de $T_0 > T_1$ à des températures successives $T_1 < T_2 < \dots < T_n < T < T_f$ pendant des temps $t_1, t_2 \dots t_n$ conduit à une évolution isotherme du volume à T qui tendra vers l'isotherme intrinsèque obtenue par le traitement thermique $T_0 \searrow T_1 \nearrow T$ au cours duquel l'on maintient l'échantillon à T_1 pendant le temps t_0 . Cette proposition semble être valable même pour $T_1 \geq 100^\circ \text{C}$, à condition de maintenir l'échantillon à T_1 assez longtemps pour que la phase de contraction rapide soit achevée ($\sim 10 t_1$). Autrement dit, les isothermes intrinsèques sont déterminées uniquement par la température la plus basse où l'on a achevé la cristallisation rapide.

Les courbes de la Figure 32 montrent d'autre part, que la dilatation retardée est presque entièrement cachée par la dilatation instantanée, comme nous l'avons indiqué déjà à propos de nos courbes de premier chauffage. On peut en conclure que la vitesse de disparition d'une fraction de la phase cristalline (formée lors de la contraction « logarithmique » à T_1) est plus grande que la vitesse d'établissement de l'équilibre thermique.

Si l'on compare les Figures 28 et 32, on voit que la contraction isotherme ΔV_1^t , mesurée à la température T_1 au bout du

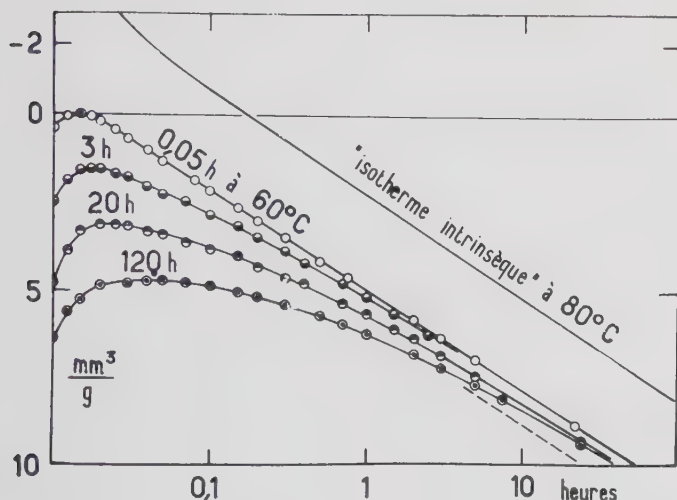


Fig. 32. — Isothermes de réchauffement partiel. $T_1 = 60^\circ$; $T_2 = 80^\circ$ pour diverses valeurs de t_1 . Cf Fig. 28.

temps t_1 , disparaît en partie à la température T_2 . La contraction isotherme ne se conserve que partiellement lorsqu'on élève la température. Il en résulte que le coefficient de dilatation « instantanée » α_1 (entre les deux températures T_1 et T_2) augmente avec le temps de séjour t_1 à T_1 . Inversement, lors du refroidissement par étape ($T_1 > T_2$) (voir Chapitre II) la contraction isotherme ne se conserve pas non plus, mais dans ce cas le coefficient α_1 (entre T_1 et T_2) diminue avec le temps de séjour à T_1 .

La Figure 33 confirme également ces observations. Cette figure représente quatre isothermes intrinsèques obtenues :

a) par trempe directe : $120^\circ \searrow 80^\circ \text{C}$;

b) par trempes indirectes :

1 — $120^\circ \searrow 60^\circ$ (3 min.) $\nearrow 80^\circ \text{C}$.

2 — $120^\circ \searrow 40^\circ$ (3 min.) $\nearrow 80^\circ \text{C}$.

3 — $120^\circ \searrow 25^\circ$ (3 min.) $\nearrow 80^\circ \text{C}$.

Les traitements (b₂) et (b₃) conduisent d'ailleurs à une isotherme unique. L'intervalle de température critique ($T'_0 - T_1$)_{crit.}, que nous avons défini ci-dessus, est ainsi de l'ordre de 40°C lorsque $T_1 = 80^\circ \text{C}$.

Du reste les mêmes constatations générales s'imposent pour cette famille de courbes que pour celle de la Figure 32.

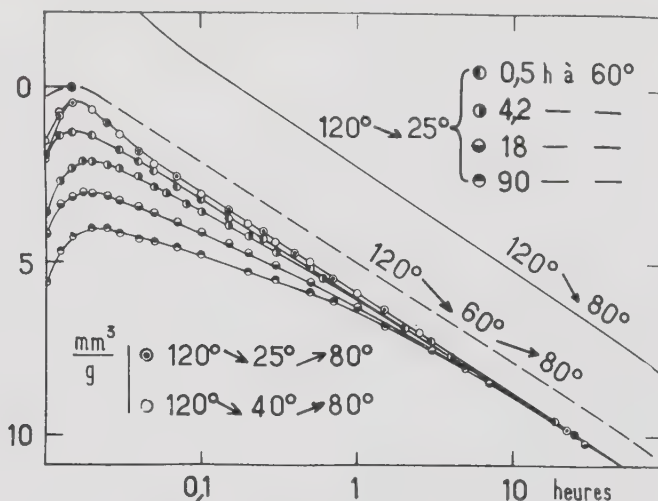


Fig. 33. — Isothermes de réchauffement partiel à 80°C après diverses trempes indirectes.

Chapitre IX

DISCUSSION DE LA CONTRACTION ISOTHERME DU POLYÉTHYLÈNE

Nous avons vu que, après trempe directe, la contraction du volume du P.E. peut se décomposer en trois parties :

1° Contraction purement thermique et « instantanée » ($\sim t_0$) régie par le coefficient de dilatation du liquide α_{llq} ; soit pour 1 g de P.E. :

$$[v_1] = \frac{\Delta V_1}{m} = \alpha_{llq} v_{llq} \Delta T = [\alpha]_{llq} \Delta T \quad (54)$$

avec $[\alpha]_{llq} = (8,6 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}/^\circ\text{C}$. Cette contraction n'est observable que si $t_1 \geq t_0$, c'est-à-dire pour $T_1 \geq 100^\circ \text{C}$.

2° Contraction isotherme rapide suivant la première au bout d'un temps d'induction t_1 :

$$[v_2] = - \frac{\Delta V_2}{m} = A [1 - \exp(-B t_1^n)] \quad (55)$$

où A et B et n sont des paramètres de la cristallisation rapide (fonctions de la température), et t_1 est le temps compté à partir de t_1 . Si $t_1 < t_0$ ($T < 100^\circ$) cette phase de la contraction échappe partiellement ou totalement à l'observation.

3° Contraction isotherme lente qui apparaît lorsque $[v_2]$ est terminée, et qui peut être décrite par

$$[v_3] = - \frac{\Delta V_3}{m} = [\beta] \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) \quad (56)$$

Le temps t est compté ici à partir de l'instant de la trempe; $[\beta]$ est rapporté à l'unité de masse.

En général la variation du volume en fonction de T et de t sera la somme de ces trois contractions. Signalons que, lorsqu'on cristallise un polymère par étirage à charge constante, son allongement, en fonction du temps, peut s'exprimer également par trois termes analogues, auxquels il convient d'ajouter un terme d'écoulement proportionnel à t [2].

En laissant de côté la contraction purement thermique $[v_1]$ nous discuterons les deux autres dans l'ordre inverse de leur énumération.

A) LA CONTRACTION LOGARITHMIQUE

a) Nous avons vu que lorsqu'on trempe le P.E. de $T_0 > T_1$ à $T_1 < 100^\circ$, on n'observe (Figure 27) que la contraction lente $[v_3]$, sensiblement proportionnelle à $\log(t/t_0)$ dans un intervalle de temps restreint (0,1 à 1.000 heures). Nous faisons abstraction ici de la courbure initiale de ces isothermes que nous attribuons à la partie finale de la contraction rapide $[v_2]$.

b) Si T_1 est comprise entre 100°C et T_f la contraction rapide donne suite également à une phase lente de type $[v_s]$.

c) Enfin, si l'on trempe le P.E. à 25°C avant de le porter à T_1 , la contraction isotherme est encore de type logarithmique quel que soit T_1 (en faisant encore abstraction de la courbure des isothermes au voisinage des maxima de volume, Figure 30).

Cependant, si l'observation dure assez longtemps, la contraction semble s'écarter de l'expression linéaire de $[v_s]$ et la pente $[\beta]$ diminue d'autant plus qu'elle est plus grande. Ce phénomène peut s'expliquer en partie par la variation du volume de l'échantillon au cours de l'expérience (de 1 à 2 %). En effet la contraction isotherme devrait être rapportée non pas à la masse de l'échantillon, mais à son volume actuel. En fait le coefficient $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{d \log t} = \frac{[\beta]}{v_{sp}}$, varie bien moins que $[\beta]$ mais sa variation reste encore sensible surtout au-dessus de 100°C .

Comme la pente β des isothermes exprime la variation relative du volume en fonction de la variation de $\log t$, on peut se demander de quel volume il s'agit, étant donné la structure composite du P.E.

On peut admettre en effet a priori, que les cristallites formées au cours de la contraction rapide sont en équilibre interne. La contraction logarithmique ne concerne donc que la fraction amorphe du volume. Celle-ci se réarrange soit pour combler les lacunes de structure (comme dans le cas des polymères amorphes), soit pour accroître la phase cristalline. Mais comme la température de transition vitreuse (T_g) du P.E. se situe vers -50°C , la phase amorphe doit être également en équilibre dans l'intervalle de température étudié, il semble donc que la **contraction logarithmique soit uniquement due à l'accroissement de la phase cristalline aux dépens de la phase amorphe**.

S'il en est ainsi, les pentes des isothermes doivent se rapporter au volume amorphe (ou à une fonction de ce volume, par exemple au volume balayé par la surface de séparation des deux phases). Comme au cours de la contraction celui-ci change bien plus rapidement que le volume total on peut expliquer ainsi raisonnablement la variation de β au cours du temps d'observation.

Nous avons calculé le volume partiel amorphe selon la méthode donnée par Hunter et Oakes [78] en admettant que le volume spécifique du cristal est de $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 25° et son coefficient de dilatation $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}/^\circ \text{C}$ [57].

En posant :

$$v_{obs} = x v_{cr} + (1 - x) v_{liq} \quad (57)$$

où x est la concentration de la phase cristalline, v_{obs} le volume spécifique observé à T ($= v_{sp}^T$ déterminé d'après la Figure 31 en prenant pour v_{sp}^{25} : $1,10 \text{ cm}^3/\text{g}$); v_{cr} est le volume spécifique du monocristal :

$$v_{cr} = 1,00 + 4,3 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad (58)$$

v_{liq} est celui du liquide déterminé par extrapolation linéaire des volumes d'équilibre vers des basses températures (Figure 31), soit :

$$v_{liq} = 1,18 + 8,6 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad (59)$$

Le Tableau XIII renferme les valeurs de x ainsi obtenues à partir des v_{sp}^T à $0,02 \text{ h}$, et son accroissement Δx au bout de 100 heures.

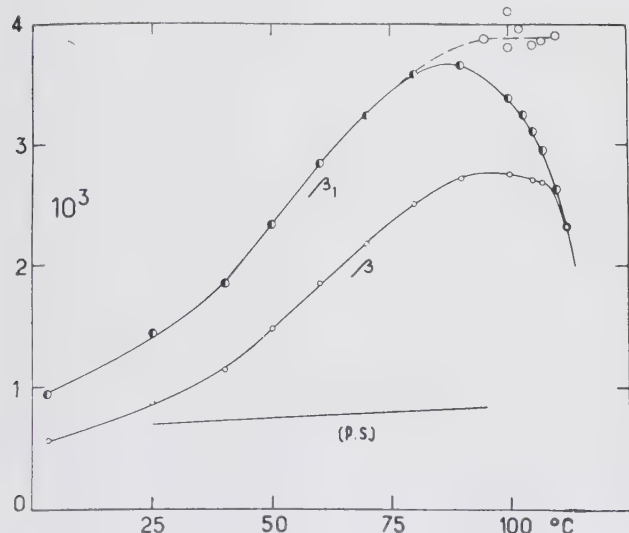


Fig. 34. — Variation de β_1 et de β en fonction de T .

Les valeurs de x sont certainement contestables (*) ($\pm 5\%$), elles donnent des moyennes basées sur une idéalisation de la structure composite du P.E.

Le volume de la phase amorphe est donné par $(1 - x) v_{liq}$ par gramme de P.E. La pente des isothermes rapportée à ce volume sera donc :

$$\beta_{liq} \equiv \beta_1 = \frac{[\beta]}{(1 - x) v_{liq}} \quad (60)$$

La Figure 34 représente les valeurs de β_1 ainsi obtenues en même temps que celles des $\beta = \frac{[\beta]}{v_{sp}}$ (Ces dernières sont relatives uniquement aux isothermes $T_0 \rightarrow 25^\circ \rightarrow T_1$). Nous y avons également tracé à titre de comparaison la droite $\beta = \beta_0 T$ du P.S. On remarque que les coefficients β et β_1 du P.E. passent tous deux par un maximum au voisinage de 90°C . On pourrait donc conclure que, tout comme la cristallisation rapide [66], la cristallisation logarithmique passe par un taux maximum.

Soulignons que, suivant le traitement thermique β_1 a deux valeurs distinctes pour une même température située entre 80° et 110°C . Il semblerait donc que la pente de ces isothermes est non seulement affectée par la proportion relative de la phase amorphe, mais aussi par la morphologie particulière de la phase composite, qui dépend à la fois du nombre des cristallites (par cm^3) et de leur taille.

L'expression de $[v_s]$ renferme également le paramètre t_0 , mais pour la majorité des isothermes cette constante n'a qu'une signification pratique, et peut être remplacée par t_e . Cependant pour la classe des isothermes obtenues par trempe directe de T_0 à $T_1 \geq 100^\circ \text{C}$ (Figure 29) on doit avoir $t_0 \geq t_i$, puisque la contraction ne commence qu'après la période d'induction t_i . D'autre part, comme on ne peut localiser aucune zone de transition nette entre $[v_s]$ et $[v_s]$, par suite de l'absence d'une tangente d'inflexion entre ces deux domaines de la contraction, t_0 est certainement plus petit que $10 t_i$. En effet au bout de ce temps, la contraction rapide est pratiquement terminée. Pour ces isothermes on doit donc avoir :

$$t_i \leq t_0 \leq 10 t_i \quad (61)$$

Nous discuterons cette évaluation ultérieurement.

Comme nous n'avons pu atteindre, à aucune température (et par aucun traitement thermique), l'équilibre de volume marquant la fin de la contraction isotherme, nous n'avons pas introduit dans l'expression de $[v_s]$ le paramètre t_m .

Néanmoins on peut calculer l'ordre de grandeur de ce temps si l'on admet que l'équilibre de volume est atteint seulement lorsque la cristallisation est complète. Dans ce cas, en négligeant la diminution de $[\beta]$ avec t , ce qui conduit à une valeur par défaut : on a (53), (57) :

$$[\beta] \log \frac{t_m}{t_0} = v_{sp}(t_0) - v_{cr} = (1 - x) (v_{liq} - v_{cr}) \quad (62)$$

où $v_{sp}(t_0)$ est le volume spécifique au bout du temps t_0 après la trempe.

Le Tableau XIII renferme les valeurs de $\log \frac{t_m}{t_0}$ ainsi calculées;

elles sont très supérieures à celles du P.S. D'autre part, $\log \frac{t_m}{t_0}$ passe par un minimum vers 85°C , par suite du maximum de β_1 . La validité de cette extrapolation est très discutable, et n'a probablement aucun sens au voisinage de T_f , la fusion du P.E. cristallin, même en équilibre, devant être progressive par suite de la large distribution des P.M. (voir Figure 1).

L'expression (53) de la contraction lente permet également de prévoir la déformation du diagramme volume-température $v_{sp}(T_1, t)$ de la Figure 31 avec la durée du séjour t après trempe indirecte de T_0 à T_1 .

Imaginons, en effet, que nous avons attendu à chacune des températures T_1 pendant un certain temps ($t \geq 0,02 \text{ h}$), le volume spécifique sera :

$$v_{sp}(T_1, t) = v_{sp}(T_1, 0,02) - [\beta] \log \frac{t}{0,02} \quad (53 b)$$

Ce volume spécifique peut être obtenu également à une température inférieure ($T_1 - \Delta T$) au bout de $0,02 \text{ h}$, si l'on a :

$$v_{sp}(T_1, t) = v_{sp}(T_1 - \Delta T, 0,02)$$

En combinant ces deux équations on obtient :

$$v_{sp}(T_1, 0,02) - v_{sp}(T_1 - \Delta T, 0,02) = [\beta] \log \frac{t}{0,02} \quad (63)$$

(*) Il serait vain de confronter ces résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, le taux cristallin du P.E. étant très variable d'un échantillon à l'autre, si l'on en juge d'après les données de la littérature. C'est ainsi qu'à 25°C on trouve une valeur de x voisine de 0,5 [78] [79] ou de 0,6 [80] [81] ou encore de 0,75 [82] [83]. Le facteur déterminant est le taux de ramifications des chaînes [84] [85].

TABLEAU XIII

Trempe	T ₁ (°C)	V _(b) (t = t ₀) (cm ³ /g)	V _{liq} extr. (cm ³ /g)	V _{cr} calc. (cm ³ /g)	x = $\frac{v_1 - v_0}{v_1 - v_c}$	Δx (0,02- 100 h)	log $\frac{t_m}{0,02}$
120°C ↓ 25°C ↓ T ₁	2,8	1,084	1,161	0,990	0,45	0,013	157
	25,0	1,10 *	1,180	1,000	0,44	0,019	106
	40,0	1,113	1,193	1,006	0,43	0,025	85
	50,0	1,123	1,201	1,011	0,41	0,032	68
	60,0	1,133	1,210	1,015	0,40	0,041	57
	70,0	1,145	1,219	1,019	0,37	0,046	51
	80,0	1,158	1,227	1,024	0,34	0,053	46
	90,0	1,175	1,236	1,028	0,29	0,057	46
	100,0	1,198	1,244	1,032	0,22	0,058	50
	102,5	1,207	1,247	1,033	0,19	0,057	53
↓ T ₁	105,0	1,217	1,249	1,034	0,15	0,057	55
	107,0	1,227	1,250	1,035	0,11	0,057	58
	110,0	1,246	1,2525	1,037	0,03	0,056	65
	112,0	1,253	1,2535	1,038	0,002	0,050	74
	T ₁ (°C)	$\frac{v_1 - v_r}{\frac{1}{2}(A_1 + A_2)}$ (cm ³ /g) **	V _{cr}	x _r **	Δx extr.		
150°C ↓ T ₁	100,1	0,037	Id.	0,175	0,070		
	102,5	0,030		0,140	0,071		
	105,0	0,0225		0,105	0,073		
	107,0	0,0155		0,072	0,075		
	110,0	0,0058		0,027	0,080		

(*) Conventionnellement arrondi.

(**) x_r, taux cristallin limite obtenu par le processus rapide. Voir les expressions (68), (70) et le Tableau XV.

ou encore, en introduisant le coefficient de dilatation cubique « instantanée » :

$$[\alpha] = \left(\frac{\delta v_{sp}}{\delta T} \right)_t$$

on a :

$$[\alpha] \Delta T = [\beta] \log \frac{t}{0,02} \quad (64)$$

[α] est alors le coefficient angulaire de la courbe v_{sp}(T₁, 0,02) (Figure 31).

Autrement dit pour chacun des points du diagramme v_{sp}(T₁, 0,02) on peut définir une translation horizontale ΔT, qui, une fois t fixé, ne dépend que du rapport $\vartheta = \frac{[\beta]}{[\alpha]}$ fonction de T₁. Cette translation est alors d'une façon plus générale par rapport à une isobare de référence v_{sp}(T₁, t₀)

$$\Delta T = \frac{[\beta]}{[\alpha]} \log \frac{t}{t_0} = \vartheta_T \log \frac{t}{t_0} \equiv \Theta \log \frac{t}{t_0} \quad (65)$$

Le paramètre ϑ_T , qui a les dimensions d'une température, varie avec T par suite de la variation simultanée de [β] et de [α], mais il oscille entre des limites définies en passant par un maximum vers 75°C (Tableau XIV).

Il en résulte un accroissement de la courbure du diagramme v_{sp}(T₁, t) aux environs de cette température d'autant plus important que t est plus grand (Figure 31).

Il s'ensuit également que si l'on détermine la température de fusion T_f par l'intersection de la plus forte tangente :

$$\left(\frac{\delta v_{sp}}{\delta T} \right)_t^{\max} = [\alpha]_{\max}, \text{ avec la droite } v_{liq} \text{ représentant les volumes}$$

d'équilibre on aura pour l'accroissement apparent de T_f avec t, par rapport à une expérience de référence dont la durée caractéristique est t₀,

$$\Delta T_f ([\alpha]_{\max} - [\alpha]_{liq}) = [\beta] \log \frac{t}{t_0} \quad (66)$$

où [α]_{liq} est défini par $\frac{dv_{liq}}{dT} = (8,6 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}^\circ\text{C}$.

En y substituant les valeurs numériques on a :

$$\Delta T_f = \frac{[\beta]}{[\alpha]_{\max} - [\alpha]_{liq}} \log \frac{t}{t_0} = 0,55 \log \frac{t}{t_0} = \Theta_f \log \frac{t}{t_0} \quad (67)$$

On retrouve ainsi, au facteur numérique près (Θ_f = 0,24°C), la relation (23) obtenue pour l'abaissement de T_f du Polystyrène, à partir des considérations tout à fait différentes.

La validité de l'expression (65) n'est pas limitée dans le temps, cependant il faut tenir compte de la variation de [α] et de [β] avec t. Nous avons vu que [β] diminue lorsque t augmente, aussi si l'on construit des isobares v_{sp}(T₁, t) pour des temps t de plus en plus grands, celles-ci se déformeront et tendront vers l'isobare d'équilibre caractérisant un changement de phase du premier ordre.

On sait [84] que la température de fusion du P.E. (~ 110 à 125°C) est bien inférieure à celle que donne l'extrapolation des T_f des paraffines (~ 145°C). En général on attribue cette différence à la ramification de la chaîne du P.E. qui empêche la formation des cristallites de dimensions comparables à celles de la molécule du polymère.

Or, nous venons de montrer que la température T_f dépend du temps pendant lequel on maintient l'échantillon à T₁, c'est-à-dire de la durée de cristallisation. Ces deux conceptions se complètent si l'on admet que la taille des cristallites dépend non seulement de T mais aussi de t. Nous retrouvons ainsi l'hypothèse émise précédemment selon laquelle le réarrangement moléculaire lent (contraction logarithmique) tend à accroître la taille des cristallites aux dépens de la phase amorphe. La température de fusion théorique ne pourra donc être atteinte que si le polymère est en équilibre, c'est-à-dire s'il est complètement cristallin.

La température T_f, déterminée par des expériences de réchauffement, tout en ayant certaines apparences d'une température de fusion (disparition des cristallites, accroissement important du volume, absorption de chaleur) est intimement liée à des phénomènes cinétiques, comme la transition vitreuse; elle définit en fait une température où la vitesse de disparition et de formation des cristallites nouvelles (à partir des germes formés à basse température) est du même ordre de grandeur que celle des expériences. L'accroissement de T_f avec t doit être attribué à un accroissement du degré d'ordre avec la durée de cristallisation.

Il existe cependant une température limite supérieure des T_f, car d'après (66) les déplacements ΔT_f successifs des isobares v_{sp}(T₁, t), où t prend des valeurs de plus en plus grandes, tendent vers zéro lorsque t tend vers l'infini. En effet, [β] diminue et, dans cette zone de température, [α]_{max} augmente avec t. Mais cette température limite qui devrait avoir les attributs d'une véritable température de fusion ne peut être déterminée que par des expériences extrêmement longues (voir Tableau XIII).

Ces déductions concernent les expériences de réchauffement, nous montrerons qu'elles s'appliquent aussi pour les expériences de trempe directe.

B) LA CONTRACTION EXPONENTIELLE

Un examen superficiel des isothermes de la Figure 29 montre que la phase rapide de la contraction peut être représentée par une relation du type d'Avrami en y introduisant la contraction limite due à ce processus. On peut écrire ainsi pour 1 g de P.E.

$$-\left(\frac{\Delta V}{m} \right)_T = A [1 - \exp(-B t^n)]$$

où :

$$A = V_{liq} - V_{rap} \quad (68)$$

TABLEAU XIV

T (°C)	2,8	25,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	105,0	110,0
10 ³ [β] (cm ³ /g)	0,60	0,94	1,26	1,65	2,08	2,48	2,9	3,2	3,3	3,3	3,2
10 ³ [α] (cm ³ /g/°C)	0,65	0,78	0,88	1,0	1,12	1,28	1,54	2,0	3,3	4,6	6,8
ϑ _T = [β]/[α] (°C)	0,9	1,2	1,4	1,65	1,85	1,93	1,88	1,6	1,0	0,71	0,48

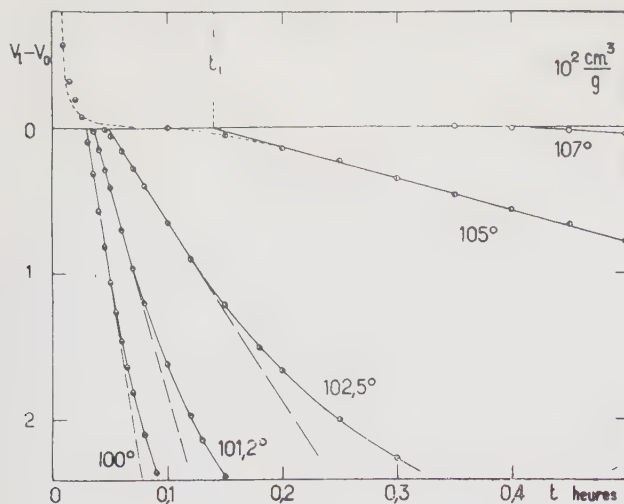


Fig. 35. $v_{liq} - v_{obs} = f(t)$.

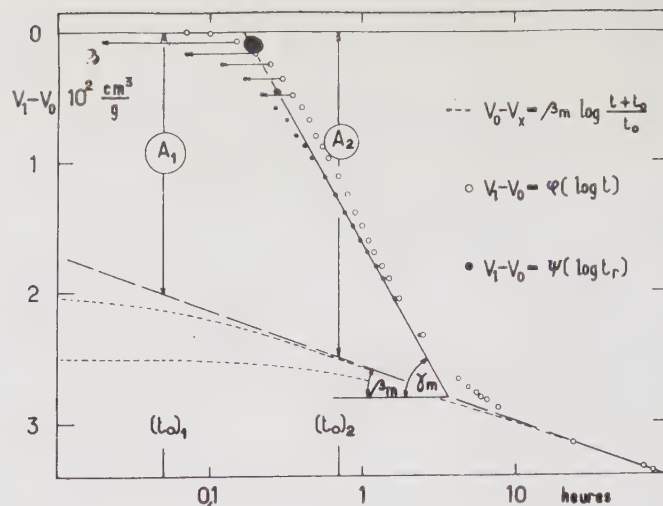


Fig. 36. $v_{liq} - v_{obs} = \varphi(\log t)$ et $v_{liq} - v_{obs} = \psi(\log t_r)$. $\beta_m \equiv [\beta]$.

v_{rap} étant le volume spécifique limite de la contraction rapide. Toutefois ce paramètre n'est pas défini sans ambiguïté par l'expérience, car il n'existe aucune limite nette entre la contraction rapide et la contraction lente qui s'y superpose.

Il faut donc représenter ces isothermes par une expression plus générale qui contient un terme logarithmique :

$$v_{liq} - v_{obs} = A [1 - \exp(-Bt^n)] + [\beta] \log\left(\frac{t}{t_0} + 1\right) \quad (69)$$

En divisant (69) par $v_{liq} - v_{cr}$ et en posant :

$$\frac{v_{liq} - v_{rap}}{v_{liq} - v_{cr}} = x_r; \text{ et } \frac{[\beta]}{v_{liq} - v_{cr}} = \beta_x \quad (70)$$

on obtient l'expression de la variation du taux de cristallinité x (par g) (57) en fonction du temps :

$$x = x_r [1 - \exp(-Bt^n)] + \beta_x \log\left(\frac{t}{t_0} + 1\right)$$

Ces relations contiennent cinq paramètres caractéristiques (v_{rap} , B , n , $[\beta]$ et t_0) qui ne dépendent que de T ; il faut leur adjoindre le temps d'induction t_i .

L'identification de nos isothermes avec l'expression (69) ne présente aucune difficulté, mais il est évident qu'on peut arriver, aux erreurs d'expérience près, à cette identification avec divers jeux de constantes. C'est pourquoi nous avons essayé de réduire d'abord le nombre des paramètres indépendants en établissant entre eux certaines relations.

1° Méthode d'identification. La Figure 35 donne la variation du volume d'un échantillon de P.E. à 105° C (et aussi à d'autres températures) en fonction du temps : $v_{liq} - v_{obs} \equiv v_l - v_0 = f(t)$, et la Figure 36 en fonction de $\log t$: $v_l - v_0 = \varphi(\log t)$. Cette double représentation des points expérimentaux bruts permet la détermination sans équivoque des paramètres t_i et $[\beta]$.

Pour obtenir t_i , il suffit en effet d'extrapoler $f(t)$ à zéro (Figure 35) ($v_0 = v_l$) en se servant de sa tangente d'inclinaison maxima qui peut être considérée comme sa tangente initiale.

D'autre part, la pente finale des droites asymptotiques des isothermes : $v_l - v_0 = \varphi(\log t)$ détermine $[\beta]$ comme dans de nombreux exemples précédents.

Ces deux constantes connues, il convient de faire un changement de variable et d'introduire dans le terme exponentiel de (69) un temps t_r , compté à partir de t_i :

$$t_r = t - t_i \quad (71)$$

étant donné que la contraction rapide commence pratiquement avec sa vitesse maxima à partir de t_i .

Il est nécessaire de tenir compte aussi de la période t_0 de l'établissement de l'équilibre thermique. En effet, dans toutes nos relations le temps t devrait être compté à partir de l'instant où l'échantillon entier a atteint la température de l'expérience. Nous avons déjà discuté la difficulté de cette correction, étant donné que cette température est atteinte à des temps différents aux divers points de l'échantillon. Nous admettrons néanmoins qu'on peut définir le temps réel par une relation de type :

$$t_{mesuré} = t_{réel} + a t_0$$

où a est un facteur numérique de l'ordre de 0,5. Pour cette série d'expériences, nous avons $t_0 = 0,04$ heure (thermostats à l'huile); la période d'induction réelle est donc :

$$t_i(\text{réel}) = t_i(\text{extrapolé}) - 0,02 \text{ h} \quad (72)$$

Le temps t_r (71) par contre est un temps réel, car il est défini comme différence de deux temps mesurés.

Cela posé, on construit la courbe de $v_l - v_0 = \psi(\log t_r)$, ce qui revient à déplacer horizontalement chaque point expérimental de t_i (Figure 36). Cette nouvelle isotherme sera de forme analogue à $\varphi(\log t)$ mais avec une tangente d'inflexion : $\psi'_{max} = \gamma_m$ plus petite. Par contre la pente finale $[\beta]$ de cette nouvelle isotherme $\psi(\log t_r)$ est sensiblement égale à celle de $\varphi(\log t)$. (Sur la Figure 36 $[\beta]$ est désigné par β_m). On peut donc exprimer le terme logarithmique de (69) en fonction de t_r ou de t , à condition que l'on définisse t_0 comme une valeur particulière de t_r ou de t .

Pour déterminer les quatre autres constantes A , B , n et t_0 il est nécessaire de faire une hypothèse concernant le temps t_0 qui détermine A .

Le problème physique consiste à admettre (H_1) soit la simultanéité des deux sortes de contraction ($t_0 \sim t_i$), soit (H_2), que la contraction logarithmique ne commence qu'une fois la contraction rapide terminée ($t_0 \sim 10 t_i$). Chacune de ces deux hypothèses conduit à une description physique de la cristallisation du P.E.

(H_1). En prenant $t_0 \sim t_i$ on admet la simultanéité des deux processus. Ceci implique que ce sont les mêmes mouvements moléculaires qui produisent la formation des premiers germes, (contrôlée par la probabilité de configuration favorable) et la contraction logarithmique. Comme d'après la théorie de Volmer, Becker et Turnbull [63] [64] [65] la taille des germes capables de grossir doit être d'autant plus grande que la température est plus élevée, l'accroissement de t_i avec T est la conséquence du fait que la probabilité de formation des germes diminue quand leur taille augmente. La probabilité d'un tel événement doit varier, en effet, en raison inverse de la longueur des segments qui doivent coopérer dans un tel processus. Or, nous avons émis des hypothèses semblables à propos des temps de relaxation et des énergies d'activation pour interpréter la contraction logarithmique du P.S.

Dès lors, on doit admettre qu'une fois un certain nombre de germes apparus, leur croissance engendre des tensions interfaciales d'où résulte un phénomène autocatalytique de formation des sphérulites [57] [59] qui tend à saturer l'espace disponible. La croissance des germes est gênée toutefois par les irrégularités de structure (empêchement stérique, ramification de la molécule); le processus s'arrête avant que tout le volume soit cristallisé. La matière amorphe se réarrange suivant la probabilité plus ou moins grande d'une configuration favorable. On voit que cette description des isothermes est cohérente, elle implique par ailleurs la formation sporadique des germes.

(H_2). En prenant $t_0 \sim 10 t_i$, on suppose que le processus lent n'a lieu qu'une fois la phase composite formée, et qu'il consiste en un réarrangement de cette structure. Cette hypothèse est également acceptable et n'exclut pas l'analyse (H_1) concernant la formation des germes, mais suppose que leur contribution à la contraction est négligeable pendant la période autocatalytique du processus.

Comme nous n'avons pas pu donner la préférence à l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, nous avons calculé nos paramètres à l'aide de chacune d'elle. Or nous avons constaté que ces calculs (dont nous donnerons quelques détails plus loin) conduisent à des valeurs de l'exposant n comprises entre 0,96 et 1,02 quels que soient T et t_0 (entre les limites admises). D'autre part le paramètre B varie également peu lorsqu'on passe de l'hypothèse (H_1) à (H_2). En fait cette invariance de n et de B provient d'une compensation due à la forme analytique de l'expression (69).

Nous avons admis par convention $n = 1,00$; et nous avons déterminé A et t_0 avec cette convention. Mais celle-ci est encore satisfaisante pour deux couples de valeurs de A et t_0 . En effet (Figure 36) :

(H_1). si $t_0 \sim t_1$, la tangente d'inflexion $\gamma_m = \psi'_{\max}$ est la somme de la tangente d'inflexion du terme exponentiel et de $[\beta]$, puisque nous admettons ici que la contraction logarithmique agit en même temps que le processus rapide. On a donc (68), (69); $n = 1,00$

$$A_1 \left[\frac{d \exp(-B t_r)}{d (\log t_r)} \right]_{t_r = 1/B} = \frac{2,303}{e} A_1 = 0,847 A_1 = \gamma_m - [\beta] \quad (73)$$

(H_2). si $t_0 \sim 10 t_1$, cette tangente d'inflexion doit être attribuée uniquement au terme exponentiel, car pour ce temps $\log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) \approx 0$. On a donc

$$0,847 A_2 = \gamma_m \quad (74)$$

On peut alors facilement déterminer les valeurs correspondantes de t_0 grâce à l'isotherme $\psi (\log t_r)$.

Une fois les couples de A et t_0 connus (de même que $[\beta]$ et t_1) on obtient facilement les valeurs correspondantes de B à l'aide de

$$f'(t_1) = \left[\frac{d(v_1 - v_0)}{dt} \right]_{t=t_1} \approx A B \quad (75)$$

ou mieux par la relation linéaire déduite de (69) avec $n = 1,00$

$$2,30 \log \frac{v_{\text{obs}} + [\beta] \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - v_{\text{rap}}}{A} = -B t_r \quad (76)$$

où v_{rap} est lié à A par (68).

2° Résultats expérimentaux. Le Tableau XV contient les divers paramètres ainsi calculés. En les substituant dans l'expression déduite de (69) et (71) avec $n = 1,00$:

$$v_1 - v_0 = A \{ 1 - \exp[-B(t - t_1)] \} + [\beta] \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) \quad (77)$$

on obtient des courbes qui représentent fidèlement les isothermes expérimentales de la Figure 29. Les écarts sont de l'ordre de grandeur de nos erreurs courantes, sauf dans la région de transition entre la phase rapide et lente, où cet écart devient significatif. Il semble que les paramètres déduits de H_1 permettent une meilleure représentation que ceux que donnent H_2 .

a) En examinant le Tableau XV on remarquera tout d'abord que l'hypothèse de départ, concernant les limites de variation de t_0 ($t_1 \leq t_0 \leq 10 t_1$) est respectée. Ce qui justifie à posteriori la valeur de $n = 1,00$. Mais les valeurs de t_0 sont peu précises par suite de l'erreur importante sur $[\beta]$, déterminé dans un intervalle de $\log t$ trop petit.

Cependant, cette valeur de l'exposant n implique une germination **prédéterminée** d'après Avrami et Morgan. (Tableau XII).

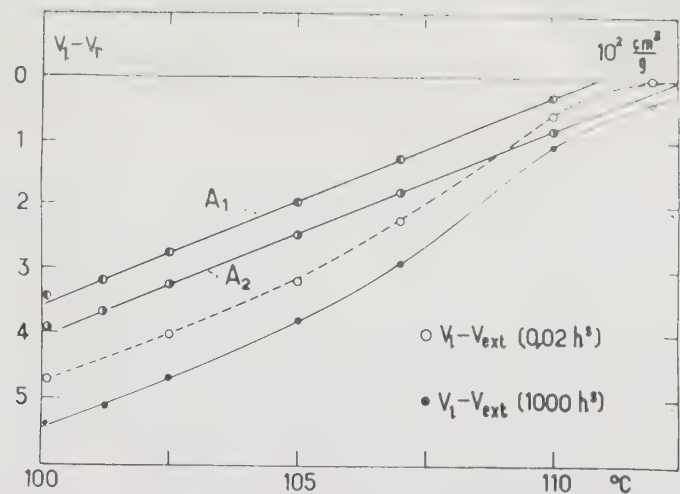


Fig. 37. — Variation de A (Tableau XV) avec T . Les cercles vides et pleins représentent les v_{sp} après trempe indirecte à des temps différents.

Or, l'hypothèse d'un temps d'induction suppose la formation **sporadique** des germes. Cette contradiction ne peut pas être levée en admettant que le temps d'induction apparent est dû uniquement à la limite de précision des mesures. Nous avons, en effet, introduit t_1 non pas comme le temps minimum où la contraction est observable, mais en extrapolant les isothermes $V_1 - V_0 = f(t)$; Figure 35.

Si le temps t_r dans (77) est compté à partir de l'instant de l'équilibre de température ($t_1 \equiv 0,5 t_0$, quelque soit T) il faudrait admettre que n est une fonction (décroissante) de t ; c'est-à-dire que la nature de croissance des cristallites varie continuellement au cours de la cristallisation (*). Cette contradiction pourrait être levée facilement par l'examen microscopique de l'échantillon [62] [74].

b) En ce qui concerne les valeurs de A (68) on constate qu'elles varient linéairement avec T_1 et leur différence ($A_2 - A_1$) reste sensiblement constante (Figure 37).

Cette Figure montre que $(v_1 - v_r) = A$ tend vers zéro lorsque T tend vers 111°C (A_1) ou $112,5^\circ \text{C}$ (A_2). Autrement dit la phase rapide de cristallisation disparaît sûrement au-dessus de cette température. (Voir aussi les isothermes de 112°C de la Figure 30). Mais la contraction logarithmique persiste encore, ce qui plaide en faveur de l'hypothèse H_1 . H_2 suppose, en effet, que la contraction rapide précède la contraction lente.

Le coefficient de température de A : $\frac{dA}{dT}$ est de l'ordre de $-(4,1 \pm 0,1) 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} / ^\circ \text{C}$; (A augmente si T diminue). On peut en déduire le coefficient de dilatation de v_r (qui est, rappelons-le, le volume spécifique du P.E. à la fin de la phase rapide de cristallisation). On a ainsi (68) :

$$\frac{dv_r}{dT} = -\frac{dA}{dT} + \frac{dv_{110}}{dT} \approx 5,0 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} / ^\circ \text{C}$$

dont la valeur est légèrement inférieure à $[\alpha]_{\max}$.

(*) A moins que l'analyse cinétique d'Avrami ne soit pas applicable au phénomène étudié. Une telle éventualité a été récemment envisagée par Dunning [96]

TABLEAU XV

T (°C)	$10^3 [\beta]$ (cm ³ /g)	t_1 extr. (h)	H_1			H_2			$\frac{(t_0)_1}{t_1(\text{extr})}$	$\frac{(t_0)_2}{(t_0)_1}$	t_1 réel (h)	$\frac{1}{2} t_1$ ($B_1 + B_2$)
			$(t_0)_1$ * (h)	$10^2 A_1$ (cm ³ /g)	B_1 (/h)	$(t_0)_2$ * (h)	$10^2 A_2$ (cm ³ /g)	B_2 (/h)				
100,1 ..	4,00	0,03	0,044	3,47	15,3	0,21	3,94	15,6	1,5	4,7	0,01	0,15
101,2 ..	4,05	0,035	0,055	3,23	9,0	0,33	3,70	9,2	1,6	6,0	0,015	0,14
102,5 ..	4,10	0,05	0,070	2,78	4,6	0,35	3,27	4,8	1,4	5,0	0,03	0,13
105,0 ..	4,25	0,13	0,17	2,00	0,86	0,83	2,49	0,92	1,3	4,9	0,11	0,10
107,0 ..	4,35	0,4	0,42	1,29	0,23	3,7	1,80	0,26	1,05	8,8	0,38	0,095
110,0 ..	4,65	2,5	3,0	0,306	0,033	47,0	0,853	0,036	1,2	15,0	2,5	0,09

(*) Les temps t_0 sont ici des temps mesurés.

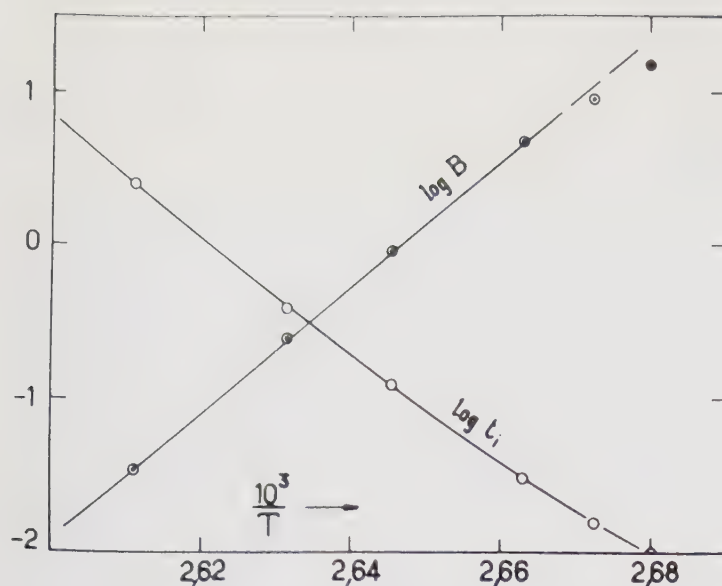


Fig. 38. — Variation de $\log B$ et de $\log t_i$ (rel) avec $1/T$.

Pour illustrer la position relative de ces isobares par rapport à celles que l'on obtient par la trempe indirecte, nous avons porté sur cette Figure les volumes spécifiques obtenus à partir des isothermes de la Figure 30, extrapolés pour des temps : 0,02 h (cercles vides) et 1.000 h (cercles pleins).

c) Le paramètre B (qui est dans notre cas — $n = 1,00$ — l'inverse du temps de relaxation du processus rapide) est peu sensible à la méthode particulière du calcul; il varie par contre très rapidement avec T .

Si l'on porte $\log B$ (*) en fonction de $1/T$ (Fig. 38) on obtient une droite dont la pente caractérise une énergie d'activation apparente, E_a^B , de l'ordre de 180 Kcal/mole. Cette relation linéaire n'est certainement pas extrapolable pour des températures plus basses étant donné que B passe probablement par un maximum. E_a^B caractérise néanmoins la variation de la vitesse de cristallisation (rapide) dans ce domaine de température, voisin de T_f .

d) On a porté sur cette Figure également les valeurs de $\log t_i$ (rel) (72) et l'on voit que l'énergie d'activation apparente E_a^i est du même ordre de grandeur que E_a^B . En fait on peut voir d'après le Tableau XV que le produit $B t_i$ (rel) varie très peu avec T . Or la théorie cinétique d'Avrami postule précisément que la

(*) Les points de $\log B$ ont été tracés autour de $\frac{B_1 + B_2}{2}$, mais les cercles de la figure 38 renferment les deux valeurs de B .

vitesse de formation des germes (caractérisée par $1/t_i$) et la vitesse de croissance (caractérisée par B) sont dans un rapport constant.

e) La variation linéaire de $\log B$ ou de $\log t_i$ avec $1/T$ permet aussi le calcul de la variation apparente de T_f avec la durée des expériences, lorsque celles-ci sont faites par la trempe directe de T_0 à T_1 .

Si l'on définit, en effet, T_f^i comme la température où les germes apparaissent au bout d'un temps de référence t_0 après la trempe, on peut déduire immédiatement la variation ΔT_f^i de cette température pour des expériences dont le temps caractéristique est différent de t_0 , car on a sensiblement

$$\Delta T_f^i = \frac{R(T_f^i)^2}{E_a^i} \text{Log} \frac{t}{t_0} = \Theta_i \text{Log} \frac{t}{t_0} \quad (78)$$

où Θ_i est de $1,6^\circ \text{C}$, R étant la constante des gaz parfaits.

Par contre, si l'on définit T_f^B comme la température où le temps de relaxation ($1/B$) de la croissance autocatalytique est de l'ordre de grandeur d'un temps de référence t_0 , on obtient encore pour la variation de T_f^B avec la durée t des expériences une expression analogue à (78) avec une constante Θ_B peu différente ($\sim 1,5^\circ \text{C}$).

En comparant ces valeurs de Θ avec Θ_i ($0,24^\circ \text{C}$) obtenu précédemment en raisonnant sur les isothermes de trempe indirecte on voit que non seulement T_f , mais aussi

$$\Theta = \frac{\Delta T_f}{\Delta \text{Log} t}$$

varie avec la définition conventionnelle de T_f .

La température apparente de fusion des polymères cristallisables est donc une singularité cinétique qui dépend de la durée caractéristique des expériences. Sa valeur pour un temps de référence donné, et sa variation en fonction de ce temps est aussi fonction du sens de la variation de température de l'expérience : **rechauffement ou refroidissement**.

Il en résulte que si l'on veut déterminer une constante physique caractéristique d'un haut polymère cristallisable pour que cette mesure ait un sens, il faut que l'échantillon soit dans un état reproductible, puisqu'il n'est jamais en équilibre. Un tel état peut être obtenu après un traitement thermique conventionnel qui définit une succession de température et de temps de séjour à chacune d'elles, la température de départ T_0 étant bien supérieure à la température de fusion généralement admise.

Lorsqu'on veut étudier la variation d'un paramètre physique avec la température, et si le traitement thermique conventionnel est par exemple la trempe directe ou indirecte de T_0 à T_1 , la mesure devrait être effectuée à chaque température T_1 après une même durée de séjour pour obtenir des valeurs cohérentes.

Les caractéristiques des hauts polymères à l'état « solide » (au-dessous de T_g ou de T_f) reflètent toujours leur histoire thermique antérieure.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié la variation isotherme du volume des hauts polymères linéaires.

Au-dessous d'une certaine température, qui dépend dans une certaine mesure de la durée de l'expérience, ces corps refroidis rapidement, cessent d'être dans un état d'équilibre thermodynamique.

a) Pour le Polystyrène, **polymère amorphe**, cette température, T_g , caractérise la transition de l'état liquide surfondu à l'état vitreux.

b) Pour le Polyéthylène, **polymère cristallisable**, cette température, T_f , caractérise, soit l'apparition d'une phase cristalline (refroidissement), soit sa disparition (réchauffement).

Si, après refroidissement (trempe brusque), on maintient ces corps à une température constante $T < T_g$ ou T_f , ils tendent vers l'équilibre thermodynamique. On observe alors une **contraction isotherme** du volume V en fonction du temps t : $v_T(t) = -\Delta V/V$ que nous avons mesurée.

Les isothermes de contraction ainsi obtenues sont parfaitement reproductibles à condition que la trempe soit effectuée chaque fois à partir d'une température $T_0 > T_g$ ou T_f où l'on a maintenu l'échantillon pendant un temps suffisamment long.

Plus généralement, les traitements thermiques faisant intervenir n températures successives, $T_1 < \dots < T_n < T_g$ ou T_f , et des séjours variables $t_1 \dots t_{n-1}$, conduisent à une évolution isotherme reproductible du volume à la température T_n , qui tend asymptotiquement vers l'isotherme obtenue par « trempe indirecte »: $T_0 \searrow T_1 \nearrow T_n$, lors de laquelle on a pris soin de maintenir l'échantillon à T_1 pendant un certain temps minimum (en général celui qui est nécessaire pour atteindre l'équilibre de température à T_1).

a) Pour le Polystyrène, après la trempe de $T_0 > T_g$ à $T < T_g$, la contraction isotherme peut être représentée avec une grande fidélité par une des expressions suivantes:

$$v_T(t) = \frac{\beta_0 T}{2,30} \left[\text{Log} \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) - \text{Log} \left(\frac{t}{t_m} + 1 \right) \right] \quad (\text{I})$$

où T est la température absolue; t le temps; β_0 une constante qui ne dépend que de la masse moléculaire; t_0 et t_m deux paramètres qui varient exponentiellement avec $1/T$, et qui définissent ainsi deux énergies d'activation limites: E_a^0 (~ 13 Kcal/mole) et E_a^m (~ 290 Kcal/mole);

ou encore d'une manière équivalente par:

$$v_T(t) = \Delta v_T - \frac{\beta_0 T}{2,30} \int_{\tau_0}^{\tau_m} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} d\tau \quad (\text{II})$$

où Δv_T est la contraction limite (pour $t \rightarrow \infty$). Cette dernière est déterminée par des caractéristiques thermiques:

$$\Delta v_T = (\alpha_0 - \alpha_1) (T_g - T)$$

α_0 est alors le coefficient de dilatation du volume d'équilibre, $\alpha_1 = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_t$, le coefficient qui régit la variation instantanée du volume lors d'un changement brusque de T . Les limites τ_0 et τ_m sont liées à t_0 et t_m par la relation

$$\frac{\tau_0}{t_0} = \frac{\tau_m}{t_m} = \gamma = 1.781$$

où γ est la constante d'Euler.

En discutant la signification physique de ces expressions et de leurs paramètres caractéristiques, nous avons suggéré une description — sans doute incomplète — du mécanisme de contraction isotherme.

Lors de la trempe la configuration mutuelle des chaînes se fige dans l'état d'équilibre métastable du liquide surfondu à T_g . Le réarrangement moléculaire à $T < T_g$ se fait à partir de cet état grâce au mouvement brownien de segments de divers ordres i , dont le temps de relaxation, τ_i , croît avec i . Ces mouvements exigent la coopération fortuite de i segments élémentaires, liés entre eux par de fortes liaisons de covalence. L'accomplissement d'un tel mouvement nécessite une énergie d'activation croissant avec i ; l'énergie d'activation élémentaire du segment unitaire étant liée à l'énergie mutuelle de cohésion de type Van der Waals.

Cette description simple nous a permis en particulier, de prévoir la variation de β_0 avec la masse moléculaire, et l'évolution isotherme du volume au cours de traitements thermiques plus complexes que la « trempe ».

Nous avons étudié en outre l'effet de la « plastification » sur ces caractéristiques cinétiques du polystyrène. Nous avons pu relier ainsi l'abaissement de T_g en fonction de la concentration du plastifiant au taux de gonflement du polymère vitreux.

Nous avons examiné aussi la contraction apparente du polystyrène dissout dans certains solvants organiques.

b) Pour le Polyéthylène, on observe après la trempe de $T_0 > T_f$ à $T < T_f$ en dehors d'une contraction lente, représentée par (I) ou (II), une contraction rapide qui s'y superpose. Cette dernière, attribuée à la formation autocatalytique de la fraction cristalline, peut être décrite par l'expression:

$$v_T(t - t_1) = A \{1 - \exp[-B(t - t_1)]\}; t \geq t_1 \quad (\text{III})$$

où le paramètre A , contraction limite obtenu par ce processus (rapide), est une fonction linéaire de T ; B est l'inverse d'un temps de relaxation, et t_1 le temps d'induction nécessaire à la formation des premiers germes. Dans une région de température restreinte, au-dessous de T_f , ces deux derniers paramètres varient exponentiellement avec $1/T$, et déterminent deux énergies d'activation de même ordre de grandeur (180 Kcal/mole).

Pour ce corps les expressions de la contraction lente (I et II), tout en représentant fidèlement les résultats expérimentaux, ne nous ont pas permis de définir sans équivoque les paramètres t_0 et t_m (ou τ_0 et τ_m). En effet, pour les températures de nos expériences, $3^\circ \text{C} \leq T \leq T_f$, les temps t_0 étaient trop petits et les temps t_m trop grands pour pouvoir être observés entre 0,02 h (temps minimum nécessaire pour obtenir l'équilibre de température) et 1.000 h (limite supérieure de nos temps d'observation). En outre, le paramètre β_0 , est ici une fonction du taux cristallin et de la température. Pour ce corps, la contraction limite, Δv_T , ne peut être atteinte, à aucune température sauf par des expériences extrêmement longues inaccessibles à l'expérimentation humaine; son évaluation théorique implique, d'autre part, des valeurs numériques très discutables.

Enfin, nous avons pu montrer que la variation des deux températures caractéristiques T_g et T_f , avec la durée (t) de l'observation s'exprime par une relation simple de la forme

$$T_g - T - \Delta T_g = \Theta \text{Log} \frac{t}{t_0}$$

où t_0 est un temps caractéristique d'une expérience standard définissant précisément T_g ; et Θ une température de l'ordre de 1°C positive pour T_g , négative pour T_f .

Tous les hauts polymères linéaires à l'état « solide » ($T < T_{g,f}$) se contractent continuellement avec une vitesse inversement proportionnelle au temps qui s'est écoulé depuis leur dernier refroidissement à partir d'un état d'équilibre. Ils tendent vers de nouveaux états d'équilibre qu'ils n'atteignent, en général, qu'au bout de temps extrêmement longs.

REFÈRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (*)

- [1] H. MARK. Trans. Faraday Soc., **43**, 447, 1947
- [2] T. ALFREY. Mechanical Behaviour of High-Polymers. nt. Publ., New-York, 1950.
- [3] R.G. BEAMAN. J. Polym. Sc., **9**, 471, 1952.
- [4] W. KAUZMANN. Chem. Rev. **43**, 219, 1948.
- [5] N. BEKKEDAH. J. Research Nat. Bur. St. **43**, 371, 1949.
- [6] Handbook of Chem. and Phys. Chem. Rubb. Publ. Cleveland.
- [7] MAYO, GREGG, MATHESON, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951
- [8] D.C. PEPPER. J. Polym. Sc., **7**, 347, 1951.
- [9] A. KOVACS. J. Polym. Sc., **8**, 350, 1952.
- [10] A. KOVACS. J. Chim. Phys., **45**, 258, 1948. Ind. Plast. Mod., **2**, n° 6; **3**, n° 1, 1951.
- [11] G. TAMMANN. Aggregatzustand. Leipzig 1922.
- [12] H.R. LILLIE. J. Am. Ceram. Soc., **16**, 619, 1933. **19**, 45, 1936.
- [13] E. BERGER. Glastechn. Ber., **8**, 339, 1930.
- [14] F. SIMON. Erg. d. Exp. Naturwiss., **9**, 244, 1930. Z. f. Anorg. Chemie., **203**, 219, 1931.
- [15] E. JENCKEL. Z. f. Electrochemie. **43**, 796, 1937. **45**, 202, 1939.
- [16] T. ALFREY, G. GOLDFINGER, H. MARK. J. Appl. Phys. **14**, 700, 1943.
- [17] R.F. BOYER, R.S. SPENCER. J. Appl. Phys., **17**, 398, 1946.
- [18] R. BUCHDAHL, L.E. NIELSEN. J. Appl. Phys., **21**, 492, 1950.
- [19] T.G. FOX, P.J. FLORY. J. Appl. Phys., **21**, 580, 1950. J. Polym. Sc., **14**, 315, 1954.
- [20] R.F. BOYER. Colloque : « Changements de Phase ». Paris 1952, p. 383.
- [21] J.J. MILLANE et S.M. Mc LAREN. J. Appl. Chem. **2**, 554, 1952.
- [22] A. KOVACS. C.R. Ac. Sc., **235**, 1127 et 1348, 1952.
- [23] BOLTZMANN, Pogg. Ann. Phys., **7**, 624, 1876.
- [24] H. LEADERMANN. Ind. Eng. Chem., **35**, 374, 1943.
- [25] G.S. PARK, Trans. Faraday Soc., **47**, 1007, 1951.
- [26] G.S. VAN AMERONGEN, J. Polym. Sc., **5**, 307, 1950.
- [27] E. CATSIF, A.V. TOBOLSKY, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4204, 1954.
- [28] K.S. PITZER, Disc. Faraday Soc., **10**, 67, 1951.
- [29] J.G. ASTON. Disc. Faraday Soc., **10**, 73, 1951.
- [30] H. MARK. Ind. Eng. Chem., **34**, 1343, 1942.
- [31] J.R. KATZ. Trans. Faraday Soc., **32**, 77, 1936.
- [32] K. UEBERREITER, G. KANIG. Z. f. Naturforsch., **6 A**, 551, 1951.
- [33] J. KUBAT. Kolloid. Z., **129**, 73, 1952.
- [34] W. KUHN, O. KUNZLE, A. PREISSEMAN. Helv. Chem. Acta, **30**, 307 et 464, 1947.
- [35] R.D. ANDREWS, N. HOFFMAN-BANG, A.V. TOBOLSKY. J. Polym. Sc., **3**, 669, 1948.
- [36] R. SIPS. J. Polym. Sc., **5**, 69, 1950.
- [37] R.S. SPENCER. J. Colloid Sc., **4**, 229, 1949.
- [38] JAHNKE-EMDE : Tafeln Höheren Funkzionen. Teubner, Leipzig. 1952.
- [39] B. GROSZ, J. Polym. Sc., **6**, 123, 1951.
- [40] R.D. ANDREWS, A.V. TOBOLSKY, J. Polym., **7**, 221, 1951
- [41] STEFAN. Sitz. Kais. Ak. Wiss., **77**, 371, 1878.
- [42] BOLTZMANN. Ann. Phys. Leipzig, **83**, 959, 1894.
- [43] T G. FOX. Phys. Rev., **86**, 652, 1952.
- [44] W. HELLER, A.C. THOMSON, J. Colloid. Sc., **6**, 57, 1951.
- [45] L. TER MINASSIAN. Thèse Fac. Sc. Paris, 1954.
- [46] I. PRIGOGINE, V. MATHOT. J. Chem. Phys., **20**, 49, 1952.
- [47] W.R. KRIGBAUM. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3758, 1954.
- [48] R.F. BOYER, R.S. SPENCER. J. Polym. Sc., **3**, 97, 1948.
- [49] W. COOPER, R.K. SMITH. J. Polym. Sc., **9**, 464, 1952 Sc., **10**, 594, 1953.
- [50] G. TAMMANN, W. JELINGHAUS. Ann. Phys. (S), **2**, 264, 1929.
- [51] P.W. BRIDGMAN, I. SIMON, J. Appl. Phys., **24**, 405, 1953.
- [52] R.O. DAVIES, G.O. JONES. Ad. in Phys., **370**, 1954.
- [53] E.A.V. HOFF, J. Polym. Sc., **9**, 41, 1952.
- [54] C.W. HAWKINS, R.B. RICHARDS, J. Polym. Sc., **4**, 515, 1949.
- [55] C.W. BUNN. Trans. Faraday Soc., **38**, 482, 1939.
- [56] W.M.D. BRYANT. J. Polym. Sc., **2**, 547, 1947.
- [57] C.W. BUNN, T.C. ALCOCK, Trans. Faraday Soc., **41**, 317, 1945.
- [58] C.M. LANGKAMMERER, W.E. CATLIN. J. Polym. Sc., **3**, 305, 1948.
- [59] G. SCHUUR. J. Polym. Sc., **11**, 385, 1953.
- [60] N. BEKKEDAH, L.A. WOOD. Ind. Eng. Chem., **33**, 381, 1941.
- [61] L.A. WOOD, N. BEKKEDAH. J. Appl. Phys., **17**, 362, 1946.
- [62] F.C. PRICE. J. Am. Chem. Soc., **74**, 311, 1952.
- [63] M. VOLMER. Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf. Dresden, 1939.
- [64] R. BECKER, W. DORING. Ann. Phys., **24**, 719, 1935.
- [65] D. TURNBULL, J. Chem. Phys., **18**, 198, 1950.
- [66] L.B. MORGAN. J. Appl. Chem., **4**, 160, 1954.
- [67] M. AVRAMI. J. Chem. Phys., **7**, 1103, 1939. **8**, 212, 1940; **9**, 177, 1941.
- [68] J.B. AUSTIN, R.L. RICKETT. Metals Techn., Sept. 1938 (d'après [67]).
- [69] F.U.R. EVANS. Trans. Faraday Soc., **41**, 365, 1945.
- [70] L.B. MORGAN. Phil. Trans. Roy. Soc. **A. 247**, 13, 1954.
- [71] E.W. RUSSEL, Trans. Faraday Soc., **47**, 539, 1951.
- [72] P.W. ALLEN, Trans. Faraday Soc., **48**, 1178, 1952.
- [73] W.H. COBBS, Jr., R.L. BURTON. J. Polym. Sc., **10**, 275, 1953.
- [74] F.D. HARTLEY, F.W. LORD, L.B. MORGAN. Phil. Trans. **A. 247**, 23, 1954.
- [75] F.D. HARTLEY, F.W. LORD, L.B. MORGAN. Communication au Congrès International de Chimie Macromoléculaire. Turin, 1954.
- [76] L. MANDELKERN, F.A. QUINN, P.J. FLORY. J. Appl. Phys., **25**, 830, 1954.
- [77] W.O. BAKER, C.S. FULLER. Ind. Eng. Chem., **38**, 272, 1946.
- [78] E. HUNTER, W.G. OAKES. Trans. Faraday Soc., **41**, 49, 1945.
- [79] S. KRIMM, A.V. TOBOISKY. J. Polym. Sc., **7**, 57, 1951.
- [80] R.B. RICHARDS. J. Appl. Chem., **1**, 370, 1951.
- [81] C.V. WILSON, G.E. PAKE. J. Polym. Sc., **10**, 503, 1953.
- [82] J.J. TRILLAT, S. BARBEZAT, A. DELALANDE. J. Chim. Phys., **47**, 877, 1950.
- [83] H.C. RAINE, R.B. RICHARDS, H. RYDER. Trans. Faraday Soc., **41**, 57, 1945.
- [84] R.B. RICHARDS. Trans. Faraday Soc., **41**, 127, 1945.
- [85] L.E. NIELSEN. J. Appl. Phys., **25**, 1209, 1954.
- [86] W.J. DUNNING. Trans. Faraday Soc., **80**, 1115, 1954.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES MATIÈRES PLASTIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 20 Juin 1954

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

*Pour le Vice-Président
du Conseil de l'Université de Paris,*

G. DAVY

Extrait de la Revue Industrie
des Plastiques Modernes
40, Rue du Colisée - PARIS-8^e
